

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

SERGE KIROUAC

B. Sp. SCIENCES (PHYSIQUE)

MESURE DES PREMIERS ET DEUXIÈMES COEFFICIENTS DU VIRIEL
DIELECTRIQUES ET DE PRESSION DE L'OXYDE NITREUX

JANVIER 1974

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RÉSUMÉ

On a mesuré les coefficients viriels diélectriques et de pression de l'oxyde nitreux à trois températures différentes: 6.5°C , 30.1°C et 75.1°C . Des valeurs des premiers et deuxièmes coefficients viriels diélectriques, on a tiré le moment dipolaire (0.18 debye) de la molécule, sa polarisabilité ($3.03 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) et son moment quadrupolaire permanent ($3.4 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$). On a aussi montré que l'interaction quadrupôle-quadrupôle n'est pas négligeable dans le cas de l'oxyde nitreux. Notre valeur de moment quadrupolaire est en accord avec celle de Buckingham obtenue par la méthode de biréfringence induite.

REMERCIEMENTS

Je désire remercier sincèrement mon directeur de thèse, le Dr T.K. Bose, pour le problème suggéré, les nombreux conseils donnés et la patience montrée dans la lecture attentive de ce travail.

Je m'en voudrais d'oublier de souligner l'excellent travail de l'équipe technique de l'UQTR et en particulier de Monsieur Raynald Gauvin.

Finalement, mes remerciements s'adressent à Monsieur Réjean Launier pour le travail fourni lors des premières séries d'expériences.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
REMERCIEMENTS	ii
 Chapitre	
I. INTRODUCTION	1
II. THEORIE	7
III. APPROCHE THEORIQUE JUSTIFIANT LA METHODE EXPERIMEN- TALE ET DESCRIPTION DES APPAREILS	22
Le pont de capacité	23
L'expansion cyclique	26
Description des cellules	28
Détermination de B_ϵ	32
Détermination de B_p	32
L'appareil de mesure de pression	33
Détermination du rapport R	34
IV. RESULTATS ET DISCUSSION POUR LE SYSTEME N_2O	36
Les quantités A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ	36
Le coefficient B_p	37
Interaction dipôle-dipôle	42
Anisotropie de la polarisabilité	43
Effet du champ de réaction	44
Anisotropie des forces de répulsion et d'attraction	44
Analyse des valeurs de moment quadripolaire	45
LISTE DES OUVRAGES CITES	52

LISTE DES FIGURES

I. Coordonnées d'un potentiel à un point i dû aux charges au point j par rapport au point 0	3
II. (a) Coordonnées d'un système pour une paire de molécules interagissantes	17
(b) et (c) Orientations pour des faibles énergies d'interaction quadripôle-quadripôle	17
III. Circuit simplifié d'un pont de capacité à transformateur	24

IV.	Pont utilisé pour mesurer les capacités des cellules	27
V.	Détails du couvercle de chacune des cellules	30
VI.	Schéma de la cellule complète, des plaques du condensateur et des sorties électriques	31
VII.	$(\epsilon - 1)RT/P(\epsilon + 2)$ en fonction de P/RT pour les trois températures	39
VIII.	Résultats de l'expansion cyclique pour les trois températures	40
IX.	Valeurs calculées pour le deuxième coefficient viriel diélectrique $B_{or}(\theta)$ incluant l'effet du quadrupôle et $B_{or}(R)$ calculé avec le potentiel de Lennard-Jones . .	50

LISTE DES TABLEAUX

I.	Coefficients viriels diélectriques du N_2O	38
II.	Coefficients viriels de pression du N_2O	41
III.	Différentes corrections sur le deuxième coefficient viriel diélectrique	47
IV.	Valeurs calculées de $B_{or}(R)$	48
V.	Valeurs calculées de $B_{or}(\theta)$	49
VI.	Valeurs de moment quadrupolaire de différents auteurs	51

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La fonction de Clausius-Mossotti (1,2) peut être exprimée en une série de puissances de la densité molaire comme étant:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \frac{1}{d} = A_{\epsilon} + B_{\epsilon} d + C_{\epsilon} d^2 + \dots \quad (1)$$

où ϵ est la constante diélectrique statique, d la densité molaire et où A_{ϵ} , B_{ϵ} et C_{ϵ} sont respectivement le premier, deuxième et troisième coefficient viriel diélectrique. A_{ϵ} est défini par:

$$A_{\epsilon} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (2)$$

où N est le nombre d'Avogadro, α la polarisabilité moyenne de chacune des molécules, μ_0 le moment dipolaire permanent, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Ce coefficient représente l'interaction de chacune des molécules avec le champ extérieur. B_{ϵ} représente l'interaction entre deux molécules et C_{ϵ} l'interaction entre trois molécules.

Nous nous proposons d'étudier la molécule d'oxyde nitreux (N_2O) qui possède un moment dipolaire permanent relativement petit et aussi un moment quadrupolaire permanent. On doit donc, pour étudier ces deux moments, déterminer les champs dûs à ceux-ci.

Considérons la molécule comme étant une distribution de charges dans l'espace. La force électrostatique \vec{F}_i sur une charge e_i à une distance \vec{R}_i de l'origine d'un système de référence O en présence de charges e_j à une distance \vec{R}_j est donnée par la loi de Coulomb(3):

$\vec{F}_i = e_i \sum_j \frac{e_j \hat{r}_{oij}}{R_{ij}^2}$ où $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j = |R_{ij}| \hat{r}_{oij}$ et \hat{r}_{oij} est un vecteur unitaire dirigé de j vers i. Un champ microscopique au point i peut alors être défini comme:

$$\vec{e} = \sum_j \frac{e_j \hat{r}_{oij}}{R_{ij}^2} \quad (3)$$

qui est la dérivée d'un potentiel microscopique v tel que:

$$\vec{e} = -\text{grad}_i v \text{ où } v = \sum_j (e_j / R_{ij}) \quad (4)$$

La notation grad_i indique la dérivation par rapport au point i. Cependant, pour des charges moléculaires en mouvement, les quantités \vec{e} et v varient considérablement et il devient nécessaire d'interpréter en fonction de valeurs moyennes. On définit donc un champ macroscopique \vec{E} en utilisant un procédé permettant le calcul de la moyenne sur le mouvement des charges et sur plusieurs molécules à l'intérieur d'un volume physiquement petit. On aura donc:

$$\vec{E} = \langle \vec{e} \rangle = -\text{grad}_i V, \quad V = \langle \sum_j e_j / R_{ij} \rangle \quad (5)$$

où $\langle \rangle$ indique la moyenne et V est le potentiel macroscopique.

En principe, un calcul direct de la moyenne en mécanique statistique classique ou quantique permettrait de connaître le potentiel et le champ de cette distribution mais, la complexité du système rend impraticable un tel calcul. Pour éviter cette difficulté, on supposera que toutes les charges sont distribuées dans des groupes k à une distance vectorielle \vec{R}_{ik} commune à toutes les charges. On suppose aussi que la séparation entre les différents groupes de charges est assez petite pour remplacer la valeur de $1/R_{ij}$ par un développement en série de $1/R_{ik}$ en considérant la différence \vec{r}_{jk} du point de référence j. La figure I représente les quantités vectorielles mentionnées plus haut.

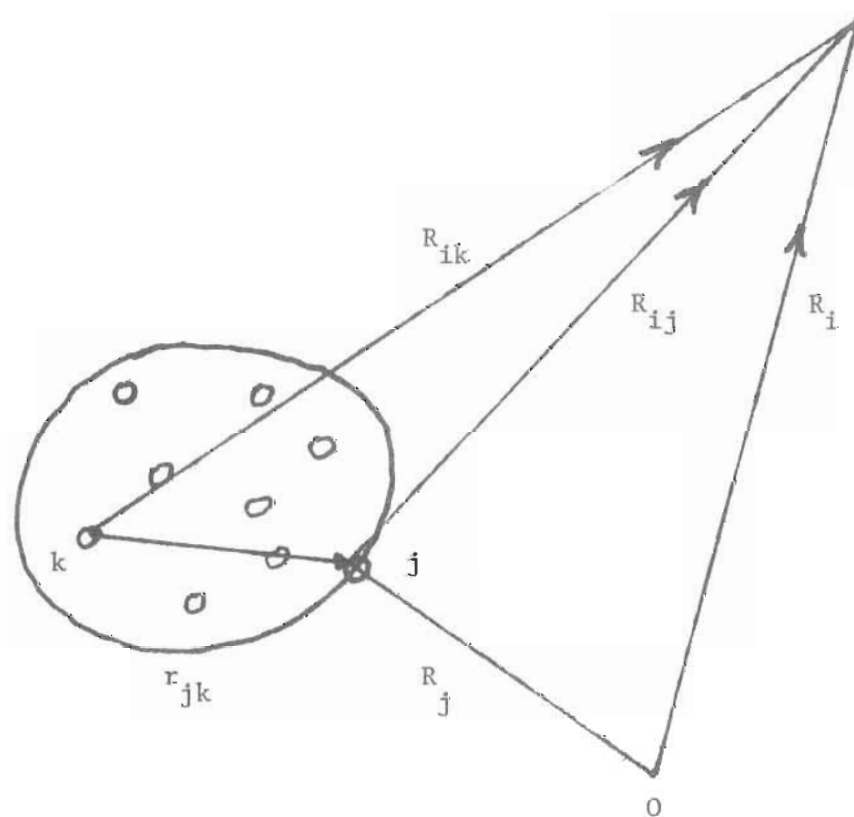


Figure 1. Coordonnées d'un potentiel à un point i dû aux charges au point j par rapport au point 0 .

En développant en série de Taylor en trois dimensions dans un système de coordonnées cartésiennes, calculons le potentiel dû aux différents groupes de charges:

$$U = \frac{1}{R_{ik}} \left(\sum_j e_j \right) + \frac{1}{R_{ik}^2} \left\{ \frac{X_{ik}}{R_{ik}} \left(\sum_j e_j x_{jk} \right) + \frac{Y_{ik}}{R_{ik}} \left(\sum_j e_j y_{jk} \right) + \frac{Z_{ik}}{R_{ik}} \left(\sum_j e_j z_{jk} \right) \right\} \\ + \frac{1}{2} \frac{1}{R_{ik}^3} \left\{ \left(\frac{3X_{ik}^2 - R_{ik}^2}{R_{ik}^2} \right) \left(\sum_j e_j x_{jk}^2 \right) + \dots + 2 \left(\frac{3X_{ik} Y_{ik}}{R_{ik}^2} \right) \left(\sum_j e_j x_{jk} y_{jk} \right) \right. \\ \left. + \dots \right\} + \dots \quad (6)$$

où \sum_j indique la somme sur un seul groupe de charges. On a aussi:

$$R_{ik}^2 = X_{ik}^2 + Y_{ik}^2 + Z_{ik}^2 \quad (7)$$

$$r_{jk}^2 = x_{jk}^2 + y_{jk}^2 + z_{jk}^2 \quad (8)$$

Or, dans le cas de l'oxyde nitreux, la charge nette sur la molécule est nulle, c'est-à-dire $\sum_j e_j = 0$. D'où, il ne reste que la partie due au dipôle et cette due au quadrupôle c'est-à-dire:

$$U = \frac{1}{R_{ik}^2} \left\{ \frac{X_{ik}}{R_{ik}} \mu_{kx} + \frac{Y_{ik}}{R_{ik}} \mu_{ky} + \frac{Z_{ik}}{R_{ik}} \mu_{kz} \right\} + \frac{1}{2} \frac{1}{R_{ik}^3} \left\{ \frac{3X_{ik}^2 - R_{ik}^2}{R_{ik}^2} \Theta_{xx} \right. \\ \left. + \frac{3Y_{ik}^2 - R_{ik}^2}{R_{ik}^2} \Theta_{yy} + \frac{3Z_{ik}^2 - R_{ik}^2}{R_{ik}^2} \Theta_{zz} + 2 \left(\frac{3X_{ik} Y_{ik}}{R_{ik}^2} \right) \Theta_{xy} + \dots \right\} + \dots \quad (9)$$

où on définit les moments dipolaires et quadrupolaires μ et Θ comme:

$$\mu_{kx} = \sum_j e_j x_{jk} \quad \mu_{ky} = \sum_j e_j y_{jk} \quad \mu_{kz} = \sum_j e_j z_{jk} \quad (10)$$

$$\Theta_{xx} = \sum_j e_j x_{jk}^2 \quad \Theta_{xy} = \sum_j e_j x_{jk} y_{jk}$$

$$\Theta_{yy} = \sum_j e_j y_{jk}^2 \quad \Theta_{xz} = \sum_j e_j x_{jk} z_{jk}$$

$$\Theta_{zz} = \sum_j e_j z_{jk}^2 \quad \Theta_{yz} = \sum_j e_j y_{jk} z_{jk} \quad (11)$$

Or, par définition, $\vec{E} = -\vec{\nabla}U$ et on peut écrire: $\vec{E} = \vec{E}_\mu + \vec{E}_\theta$, où \vec{E}_μ indique le champ dû au dipôle et \vec{E}_θ le champ dû au quadrupôle. Si on calcule le champ dû au dipôle en choisissant R_{ik} dans la direction Z_{ik} pour avoir:

$$\frac{\partial R_{ik}}{\partial X_k} = \frac{\partial R_{ik}}{\partial Y_k} = 0 \quad (14)$$

$$\text{on obtiendra: } \vec{E} = -\frac{1}{R_{ik}^3} (\mu_{kx}\hat{i} + \mu_{ky}\hat{j} + \mu_{kz}\hat{k}) \quad (15)$$

De même, pour le champ du quadrupôle, si on choisit la direction du quadrupôle telle que les composantes en xy , yz et xz disparaissent dans le potentiel, celui-ci devient:

$$U_\theta = \frac{1}{2R_{ik}^5} \{ \theta_{xx}(3X_{ik}^2 - R_{ik}^2) + \theta_{yy}(3Y_{ik}^2 - R_{ik}^2) + \theta_{zz}(3Z_{ik}^2 - R_{ik}^2) \} \quad (16)$$

Ce qui peut se simplifier encore si l'on remarque que puisque R_{ik}^2 est une fonction de X_{ik}^2 , Y_{ik}^2 et Z_{ik}^2 , on a seulement deux variables indépendantes et de plus, si on définit:

$$\theta_1 = \theta_{zz} - \frac{1}{2}(\theta_{xx} + \theta_{yy}) \quad (17)$$

$$\theta_2 = \theta_{yy} - \theta_{xx} \quad (18)$$

on exprimera U_θ en fonction de θ_1 et θ_2 comme:

$$U_\theta = (1/2R_{ik}^5) \{ \theta_1(3Z_{ik}^2 - R_{ik}^2) + \frac{3}{2}\theta_2(Y_{ik}^2 - X_{ik}^2) \} \quad (19)$$

Maintenant, si l'on considère que la molécule de N_2O possède une symétrie axiale suivant l'axe Z_{ik} , on a: $\theta_2 = 0 = \theta_{yy} - \theta_{xx}$. D'où le potentiel final est:

$$U_\theta = \frac{\theta_1}{2R_{ik}^5} (3Z_{ik}^2 - R_{ik}^2) \quad (21)$$

Dérivant, on obtient pour le champ:

$$\begin{aligned}
E_{\Theta x} &= -(3/2R_{1k}^5) \Theta_1 X_{1k} \left\{ (5Z_{1k}^2/R_{1k}^2 - 1) \right\} \\
E_{\Theta y} &= -(3/2R_{1k}^5) \Theta_1 Y_{1k} \left\{ (5Z_{1k}^2/R_{1k}^2 - 1) \right\} \\
E_{\Theta z} &= -(3/2R_{1k}^5) \Theta_1 Z_{1k} \left\{ (5Z_{1k}^2/R_{1k}^2 - 3) \right\}
\end{aligned} \tag{22}$$

On possède maintenant les éléments nécessaires pour le développement de la théorie permettant le calcul des coefficients du viriel.

CHAPITRE II

THEORIE

On développe dans ce chapitre la relation du deuxième coefficient viriel diélectrique en fonction du potentiel d'interaction. Pour un ensemble de N molécules dans un volume molaire V_m soumis à un champ externe E_o , la relation de Clausius-Mossotti (1,2) devient:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{4\pi}{3E_o} PV_m = \frac{4\pi}{3} \frac{\bar{M}(E_o)}{E_o} \quad (23)$$

où P est le vecteur polarisation des équations de Maxwell et où on a défini $\bar{M}(E_o) = PV_m$. $\bar{M}(E_o)$ est le moment macroscopique moyen total et est parallèle au champ externe pour une substance isotrope. Or, ce moment, tel que décrit par Buckingham (4), peut être représenté comme une série en puissances de E_o :

$$M(E_o) = \alpha E_o + \beta E_o^2 + \gamma E_o^3 + \dots$$

α représentant la polarisibilité de la molécule, β et γ la première et seconde hyperpolarisibilité. Prenant la limite quand $E_o \rightarrow 0$:

$$\lim_{E_o \rightarrow 0} \frac{M}{E_o} = \alpha$$

D'où, par définition de la dérivée, et remplaçant dans l'équation

(23), on trouve que :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial E_0} \right)_{E_0} = 0 \quad (24)$$

Pour un système à l'équilibre, l'expression pour $\bar{M}(E_0)$ devient :

$$\bar{M}(E_0) = \frac{\int \{\vec{M}(\tau, E_0) \cdot \hat{a}\} \exp\{-(V - \vec{M} \cdot \vec{E}_0)/kT\} d\tau}{\int \exp\{-(V - \vec{M} \cdot \vec{E}_0)/kT\} d\tau} \quad (25)$$

qui définit la moyenne en mécanique statistique. Le vecteur \hat{a} de cette équation est un vecteur unitaire choisi dans la direction du champ \vec{E}_0 . \vec{M} est le moment molaire du groupe de molécules inclus dans les coordonnées moléculaires τ et V est l'énergie potentielle des forces intermoléculaires. L'intégrale sur $d\tau$ inclut toutes les distances et toutes les orientations.

Si on reporte l'équation (25) dans (24) et qu'on différencie, on obtiendra en écrivant sous forme de crochets les différentes moyennes :

$$(\epsilon - 1)V_m/(\epsilon + 2) = (4\pi/3) \left\{ \left\langle \frac{\partial \vec{M}}{\partial E_0} \cdot \hat{a} \right\rangle + (1/3kT) \langle M^2 \rangle \right\} \quad (26)$$

Les deux moyennes indiquées dans cette dernière équation possèdent une signification physique évidente. Le premier terme représente l'effet du champ extérieur qui polarise les molécules, c'est-à-dire les déforme, et le second tient compte de l'effet statistique des dipôles qui tendent à s'aligner dans la direction du champ, c'est-à-dire cherchent la position d'énergie la plus basse.

On supposera, maintenant, que le moment total M peut être écrit comme la somme des moments individuels de chaque molécule, c'est-à-dire $M = \sum \mu_k$. L'équation (26) devient donc, en supposant que toutes les molécules sont identiques et que M est la somme de ces moments μ pour un nombre N_A de molécules où N_A est le nombre d'Avogadro :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{4\pi N A}{3} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_0} \right) \cdot \hat{a} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \sum_{\ell} \langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_{\ell} \rangle \right\} \quad (27)$$

La fonction de Clausius-Mossotti peut être exprimée en série de puissances inverses du volume molaire V_m comme (5):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = A_{\epsilon} + B_{\epsilon}/V_m + C_{\epsilon}/V_m^2 + \dots \quad (28)$$

où les coefficients A_{ϵ} , B_{ϵ} , et C_{ϵ} sont appelés les coefficients viriels diélectriques. Si on fait tendre le volume molaire vers l'infini dans cette dernière équation et que l'on passe à la limite, on obtient A_{ϵ} . Comparant A_{ϵ} avec l'équation (27) on obtient comme valeur:

$$A_{\epsilon} = \frac{4\pi N A}{3} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (2)$$

où α est la polarisibilité moyenne de la molécule et μ_0 son moment dipolaire permanent.

On utilise une méthode semblable dans la détermination de B_{ϵ} . Soit:

$$B_{\epsilon} = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left\{ V_m \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m - A_{\epsilon} \right) \right\}$$

$$B_{\epsilon} = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi N A V_m}{3} \left[\left(\left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_0} \right\rangle \cdot \hat{a} \right) - \alpha \right] + \frac{1}{3kT} \left(\sum_{\ell} \langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_{\ell} \rangle - \mu_0^2 \right) \right\} \quad (29)$$

Pour V_m grand, la probabilité pour qu'une autre molécule $i \neq 1$ soit dans l'élément de volume $d\tau_i$ dans le voisinage de la molécule 1 est:

$$(\Omega V_m)^{-1} \exp\left(-\frac{U_{1i}}{kT}\right) d\tau_i$$

où U_{1i} est le potentiel intermoléculaire et $\Omega V_m = \int d\tau_i$ c'est-à-dire que Ω est l'intégrale sur toutes les coordonnées angulaires.

Pour B_{ϵ} on ne considère maintenant que la molécule 2, ce qui implique:

$$\sum_{\ell} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_{\ell} = \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_1 \cdot (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2) \quad (30)$$

La probabilité totale d'avoir une interaction entre la molécule 1 et la molécule 2 ou 3 ou 4 ou ... etc. est:

$$\frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int \left\{ \left(\left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_0} \cdot \hat{a} \right\rangle - \alpha \right) + \frac{1}{3kT} \left(\vec{\mu}_1 \cdot (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2) - \mu_0^2 \right) \right\} \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\tau_2 \quad (31)$$

où, comme N_A est très grand, on a fait l'approximation $N_A \sim N_A - 1$. D'où on peut écrire sous une forme plus symétrique:

$$B_\epsilon = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int \left\{ \left(\frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \hat{a} - \alpha \right) + \frac{1}{3kT} \left(\frac{1}{2} (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 - \mu_0^2 \right) \right\} \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\tau_2 \quad (32)$$

Dans cette équation du deuxième coefficient viriel diélectrique, une analyse des différentes parties s'impose. On a (6):

$$B_\epsilon = B_{ind} + B_{or}$$

où:

$$B_{ind} = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int \left\{ \left(\frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \hat{a} - \alpha \right) \right\} \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\tau_2 \quad (33)$$

$$B_{or} = \frac{4\pi N_A^2}{9\Omega kT} \int \left\{ \left(\frac{1}{2} (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 - \mu_0^2 \right) \right\} \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\tau_2 \quad (34)$$

B_{ind} représente l'effet du champ extérieur qui polarise les molécules et B_{or} , l'effet du champ moléculaire. On développera maintenant les termes intérieurs à l'intégrale de B_{ind} . Si on considère le fait que le moment $\vec{\mu}$ est proportionnel au champ extérieur, on obtient:

$$\left\langle \frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \hat{a} \right\rangle = 2\alpha$$

Or, cette polarisabilité moyenne sera changée si on tient compte du

champ réel agissant sur la molécule, c'est-à-dire, le champ du moment dipolaire induit par le champ extérieur sur chacune des molécules. Pour pallier à cet effet, on utilisera un modèle de dipôle point. On supposera donc que l'énergie d'interaction dépend seulement de la distance centre-à-centre des molécules où ce centre est supposé fixe.

Supposant que la polarisibilité α est isotrope, c'est-à-dire la même dans toutes les directions, on peut écrire le moment total $\vec{\mu}_1$ de la molécule 1 comme étant:

$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_{01} + \alpha (\vec{E}_o + \vec{E}_{1\mu}) + \alpha \vec{F}_1 + \alpha \vec{E}_{1\theta} \quad (35)$$

où les champs \vec{E}_o , $\vec{E}_{1\mu}$, et $\vec{E}_{1\theta}$ sont respectivement le champ extérieur, le champ dû au dipôle induit par le champ extérieur, le champ dû aux dipôles permanents, le champ dû aux quadrupôles permanents et $\vec{\mu}_{01}$ est le moment dipolaire vectoriel permanent de l'oxyde nitreux.

Comme les champs dipolaires et quadrupolaires sont indépendants du champ extérieur, dans le cas du B_{ind} , on ne considère que le terme en $\alpha (\vec{E}_o + \vec{E}_{1\mu})$ puisque $|\vec{\mu}_{01}|$ est une constante. Reprenant l'équation (15) du dipôle point, on obtient comme moment:

$$\vec{\mu}_1 = \left(\frac{\alpha E_{ox}}{1 + \alpha/R_{12}^3}, \frac{\alpha E_{oy}}{1 + \alpha/R_{12}^3}, \frac{\alpha E_{oz}}{1 - 2\alpha/R_{12}^3} \right) \quad (36)$$

On prend maintenant la dérivée partielle de $\vec{\mu}_1$ par rapport à E_o et on trouve:

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_o} \right) \cdot \hat{a} = \frac{\partial}{\partial E_o} \left\{ \frac{\alpha E_{ox} \hat{i} \cdot \hat{a}}{1 + \alpha/R_{12}^3} + \frac{\alpha E_{oy} \hat{j} \cdot \hat{a}}{1 + \alpha/R_{12}^3} + \frac{\alpha E_{oz} \hat{k} \cdot \hat{a}}{1 - 2\alpha/R_{12}^3} \right\} \quad (37)$$

Or, de l'algèbre vectorielle:

$$E_{ox} \hat{i} = E_o \cos \theta, \quad E_{oy} \hat{j} = E_o \cos \phi, \quad E_{oz} \hat{k} = E_o \cos \psi.$$

D'où l'équation (37) devient:

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_o} \right) \cdot \hat{a} = \frac{\alpha}{1 + \alpha/R_{12}^3} \cos^2 \theta + \frac{\alpha}{1 + \alpha/R_{12}^3} \cos^2 \phi + \frac{\alpha}{1 - 2\alpha/R_{12}^3} \cos^2 \psi$$

Comme on est intéressé par la valeur moyenne de cette expression et que la polarisabilité et le champ sont considérés comme constants, on prend la moyenne statistique des cosinus carrés, ce qui donne finalement:

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_o} \right) \cdot \hat{a} = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{1 + \alpha/R_{12}^3} + \frac{1}{3} \frac{\alpha}{1 - 2\alpha/R_{12}^3} \quad (38)$$

Il a été spécifié plus haut que, à cause des forces d'interaction, la polarisabilité varie avec la distance. On introduira donc, pour plus de simplicité dans l'équation finale, la polarisabilité moyenne d'une molécule comme étant α_o . Si on soustrait α_o de chaque côté de l'équation (38) et si on ramène au même dénominateur le reste de l'équation, le résultat sera:

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_o} \right) \cdot \hat{a} - \alpha_o = (\alpha - \alpha_o) + \frac{2\alpha^3 R_{12}^{-6}}{(1 + \alpha/R_{12}^3)(1 - 2\alpha/R_{12}^3)} \quad (39)$$

Il est à remarquer dans cette équation le point de singularité à $2\alpha = R_{12}^3$. Cette particularité est due à la limitation du modèle du dipôle point, car, pour cette valeur de R_{12} on est situé dans la région répulsive. Pour tenir quand même compte de la variation de la polarisabilité, une bonne approximation de l'effet devrait être obtenue si on remplace le dénominateur par l'unité. De plus, la variation de α par rapport à R_{12} est très peu connue et le mieux que l'on puisse faire est de poser comme approximation: $\alpha(R_{12}) = \alpha_o = \alpha$ et l'expression pour le deuxième coeffi-

cient du viriel diélectrique devient:

$$B_{ind} = \frac{8\pi N_A^2}{3\Omega} \int \alpha^3 R_{12}^{-6} \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\tau_2 \quad (40)$$

Reprenons maintenant la partie orientation du B_ϵ , le B_{or} :

$$B_{or} = \frac{4\pi N_A^2}{9\Omega kT} \int \left(\frac{1}{2} (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 - \mu_o^2 \right) \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\tau_2 \quad (34)$$

Comme $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ représentent les moments permanents et induits de chacune des molécules, on devra tenir compte dans le calcul de $(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2$ des champs dipolaires et quadrupolaires dérivés au premier chapitre. Le μ_o est déterminé indépendamment de cette équation par la mesure expérimentale de A_ϵ et sa valeur permettra ultérieurement le calcul de l'interaction dipôle-dipôle. Or, B_{or} ne dépend que des champs $\vec{F}_{1\mu}$ et \vec{E}_{10} , d'où:

$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_{01} + \alpha \vec{F}_{1\mu} + \alpha \vec{E}_{10} \quad (41)$$

De l'algèbre vectorielle:

$$\vec{\mu}_1 = \mu_{1x} \hat{i} + \mu_{1y} \hat{j} + \mu_{1z} \hat{k} \quad (42)$$

Il sera donc plus simple de traiter les composantes de ce moment séparément. On n'exprimera pas explicitement le champ extérieur E_o dans le calcul. Un développement en série de puissances de α sera considéré pour tenir compte du champ de réaction dans le cas du dipôle et on négligera le terme en α^3 et les suivants.

D'où, remplaçant la valeur des composantes des différents champs et de la composante du moment dipolaire permanent, on trouve:

$$\mu_{1x} = \mu_{01x} - \alpha R_{12}^{-3} \mu_{2x} - \frac{3}{2} \frac{\alpha Q}{R_{12}^5} X_{12} \left(5 \frac{z_{12}^2}{R_{12}^2} - 1 \right) \quad (43)$$

et si on développe le deuxième terme:

$$\mu_{1x} = \mu_{01x} - \alpha R_{12}^{-3} (\mu_{02x} - \alpha R_{12}^{-3} \mu_{1x}) - \frac{3\alpha\theta}{2R_{12}^5} X_{12} \left(\frac{5Z_{12}^2}{R_{12}^2} - 1 \right) \quad (44)$$

on arrive finalement à:

$$\mu_{1x} = \mu_{01x} - \alpha R_{12}^{-3} \mu_{02x} + \alpha^2 R_{12}^{-6} \mu_{01x} - \frac{3\alpha\theta R_{12}^{-5}}{2} X_{12} \left(5 \frac{Z_{12}^2}{R_{12}^2} - 1 \right) \quad (45)$$

On obtient de la même façon les deux autres composantes:

$$\mu_{1y} = \mu_{01y} - \alpha R_{12}^{-3} \mu_{02y} + \alpha^2 R_{12}^{-6} \mu_{01y} - \frac{3\alpha\theta R_{12}^{-5}}{2} Y_{12} \left(5 \frac{Z_{12}^2}{R_{12}^2} - 1 \right) \quad (46)$$

$$\mu_{1z} = \mu_{01z} - 2\alpha R_{12}^{-3} \mu_{02z} + 4\alpha^2 R_{12}^{-6} \mu_{01z} - \frac{3\alpha\theta R_{12}^{-5}}{2} Z_{12} \left(5 \frac{Z_{12}^2}{R_{12}^2} - 3 \right) \quad (47)$$

$$\text{Or, on sait que: } \mu_1^2 = \mu_{1x}^2 + \mu_{1y}^2 + \mu_{1z}^2 \text{ et aussi que:} \quad (48)$$

$$(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \quad (49)$$

On calcule donc le carré de chacune des composantes et on les additionne pour obtenir le moment carré total. Transformant les coordonnées cartésiennes en coordonnées sphériques, on obtient finalement:

$$\begin{aligned} \mu_1^2 = & \mu_0^2 - 2\alpha R_{12}^{-3} \mu_0^2 (\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi - 2\cos\theta_1 \cos\theta_2) + \alpha^2 \mu_0^2 R_{12}^{-6} (\sin^2\theta_2 + \\ & 2\sin^2\theta_1 + 4\cos^2\theta_2 + 8\cos^2\theta_1) + \frac{9\alpha^2\theta^2 R_{12}^{-8}}{4} (5\cos^4\theta_2 - 2\cos^2\theta_2 + 1) \\ & - \frac{3\alpha\theta\mu_0 R_{12}^{-4}}{2} \{ (2\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi (5\cos^2\theta_2 - 1) + 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 (5\cos^2\theta_2 - 3) \} \\ & + 3\alpha^2\theta\mu_0 R_{12}^{-7} \{ (\sin^2\theta_2 (5\cos^2\theta_2 - 1) - 2\cos^2\theta_2 (5\cos^2\theta_2 - 3) \} \end{aligned} \quad (50)$$

où les coordonnées sont spécifiées à la figure II(a). On calcule ensuite le terme croisé $2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2$ que l'on transforme aussi en coordonnées sphériques et que l'on additionne à $(\mu_1^2 + \mu_2^2)$. Le résultat final simplifié devient après regroupement:

$$\begin{aligned}
 (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 = & 2\mu_o^2 (1 + \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi) + 2\alpha\mu_o^2 R_{12}^{-3} (3\cos^2\theta_1 \\
 & + 3\cos^2\theta_2 + 4\cos\theta_1 \cos\theta_2 - 2\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi - 2) \\
 & + 3\alpha^2 \mu_o^2 R_{12}^{-6} (3\cos^2\theta_1 + 3\cos^2\theta_2 + 8\cos\theta_1 \cos\theta_2 + 2\sin\theta_1 \sin\theta_2 \\
 & \quad \times \cos\phi) \\
 & - 3\alpha\mu_o R_{12}^{-4} (\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi (5\cos^2\theta_2 + 5\cos^2\theta_1 - 2) + \\
 & \quad \cos\theta_1 \cos\theta_2 (5\cos^2\theta_1 + 5\cos^2\theta_2 - 6) - 3\cos^2\theta_1 + 3\cos^2\theta_2 - 2) \\
 & + 3\alpha^2 \mu_o R_{12}^{-7} (12\cos^2\theta_1 + 12\cos^2\theta_2 - 15\cos^4\theta_1 - 15\cos^4\theta_2 \\
 & - 2 + 2\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi (5\cos^2\theta_2 - 1) - 4\cos\theta_1 \cos\theta_2 (5\cos^2\theta_2 \\
 & - 3)) \\
 & + \frac{9}{4} \alpha^2 \mu_o^2 R_{12}^{-8} (5\cos^4\theta_1 + 5\cos^4\theta_2 - 2\cos^2\theta_1 - 2\cos^2\theta_2 + 2 \\
 & + 2\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi (5\cos^2\theta_1 - 1)(5\cos^2\theta_2 - 1) + \\
 & 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 (5\cos^2\theta_1 - 3)(5\cos^2\theta_2 - 3)) \quad (51)
 \end{aligned}$$

On remarque que dans cette équation, on a une partie due essentiellement au dipôle, une due uniquement au quadrupôle et plusieurs autres termes croisés. Or, dans le cas du quadrupôle, l'énergie d'interaction quadrupôle-quadrupôle donnée par (6):

$$U_{\theta\theta} = \frac{3\theta^2}{4R_{12}^5} (1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 + 17\cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 +$$

$$16\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\phi + 2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos^2\phi) \quad (52)$$

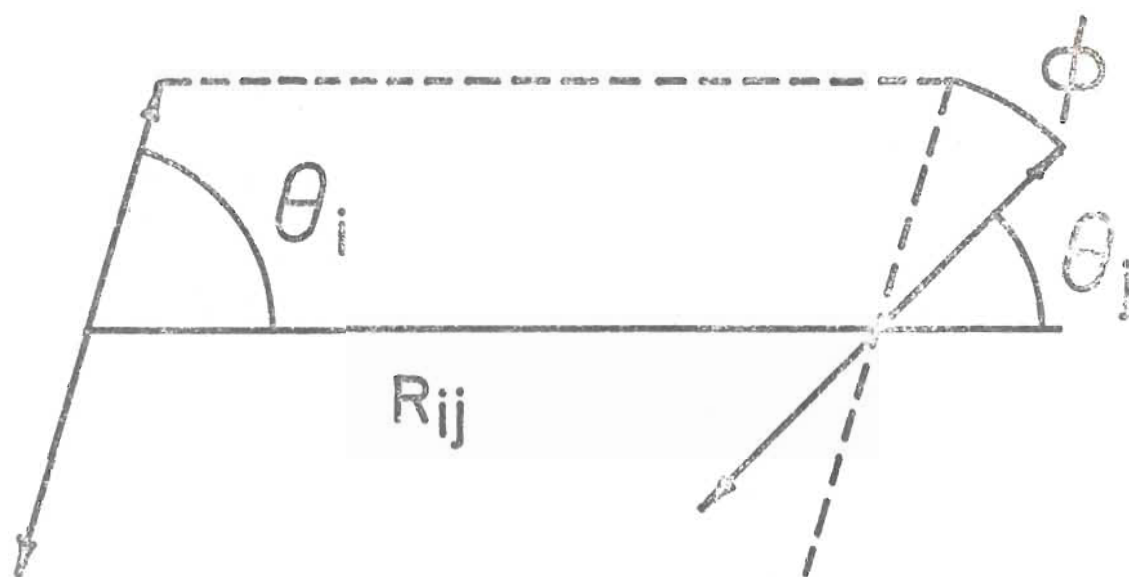
contient des termes angulaires qui rendent pratiquement impossible l'intégration directe du B_{or} . Pour contourner cette difficulté, Buckingham et Pople (7) ont suggéré un développement en série des parties de l'exponentielle formées de termes angulaires, c'est-à-dire $\exp(-U_{12}/kT) \approx 1 - U_{12}/kT$. Or, Bose et Cole (6) ont fait remarquer que l'énergie d'interaction dans le cas du CO_2 , pour certaines orientations, est plus grande que kT , faisant converger la série très lentement et rendant, par ce fait, l'approximation non valable. On tiendra compte dans le cas du quadrupôle de cette différence car, le N_2O , pour les orientations de la figure II(b,c) donne des énergies minimales de $1.1kT$ et $1.0kT$ pour une valeur de quadrupôle de 3.4×10^{-26} ues-cm² à la température de $279.65^\circ K$.

Dans la partie du dipôle, on a toujours, à cause de la très petite valeur du moment dipolaire du N_2O (.18 debye) une énergie plus petite que kT . On peut donc, dans ce cas, effectuer l'intégrale par développement en série de l'exponentielle si on ne considère que l'influence du dipôle dans l'énergie d'interaction moléculaire. Buckingham (7) a exprimé cette énergie d'interaction entre deux molécules dipolaires comme étant une somme d'énergie sphérique, dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit.

Choisissant l'énergie d'interaction sphérique de Lennard-Jones définie par:

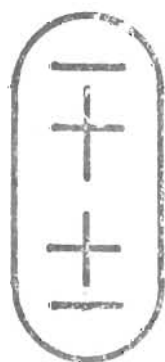
$$U_o = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{r_o}{R_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{r_o}{R_{12}} \right)^6 \right\} \quad (53)$$

où ϵ est l'énergie maximale d'attraction, r_o est la distance pour laquelle le potentiel s'annule, R la distance intermoléculaire et les termes en puissance de 12 et 6 représentent respectivement les parties répulsives et

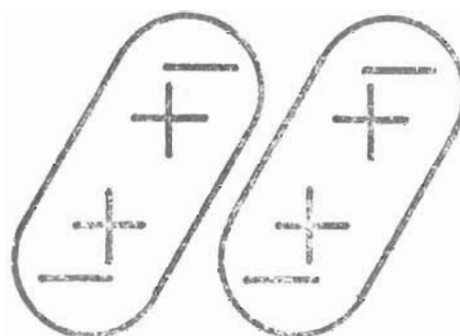
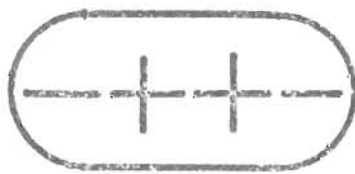


(a)

Figure II (a)- Coordonnées d'un système pour une paire de molécules interagissantes



(b)



(c)

Figure II (b) et (c)- Orientations pour des faibles énergies d'interaction quadrupôle-quadrupôle

attractives et prenant le résultat de Buckingham (8) pour l'énergie dipôle et dipôle induit:

$$U_{\mu\mu} = \mu_o^2 R_{12}^{-3} (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi) - \frac{1}{2} \mu_o^2 R_{12}^{-6} (3\cos^2\theta_1 + 3\cos^2\theta_2 - 2) + \alpha^2 \mu_o^2 R_{12}^{-9} (8\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi) \quad (54)$$

et finalement, effectuant l'intégrale sur la partie orientation de B_ϵ , on obtient:

$$B_{\mu\mu} = \frac{2\pi N_A^2 r_o^6}{27} \{ F(y, \tau) + q \left(\frac{\tau^2}{6} H_6(y) + \frac{y \tau^3}{60} H_9(y) + \dots \right) + q^2 \left(\frac{3\tau}{y^2} H_6(y) + \dots \right) + \dots \} \quad (55)$$

$$\text{où } F(y, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(n+1)!}{2^n (2n+3)!} \right\}^2 y^{4n} \tau^{2n+2} H_{6n} + 3 \sum_{t=0}^n \frac{(3t-n)(2t!)}{(t!)^2}$$

et $\tau = \mu_o^2 / \epsilon r_o^3$, $y = 2(\epsilon/kT)^{\frac{1}{2}}$ et où la fonction $H_n(y)$ introduite par Buckingham et Pople (7) est définie par:

$$\int_0^{\infty} R^{-n} \exp(-u_o/kT) R^2 dR = \frac{1}{12} r_o^{3-n} y^{-4} H_n(y) \quad (56)$$

En ce qui concerne la partie du quadrupôle, on calculera tout de même l'intégrale pour fins de comparaison dans l'analyse des résultats. On évalue cette intégrale en supposant le moment dipolaire nul dans l'équation du coefficient B_ϵ . Employant le même genre de fonctions que l'intégrale précédente et utilisant la partie en θ^2/R_{12}^8 pour $(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2$ et choisissant comme énergie d'interaction U_o , on obtient finalement:

$$B_{or}(R) = \frac{\pi^2 N_A^2 \alpha^2 \theta^2}{9\epsilon r_o^5} y^{-2} H_8(y) \quad (57)$$

où $\theta = \sum_i e_i (Z_i^2 - X_i^2)$ et où Z_i est pris sur l'axe de symétrie tel que

spécifié auparavant en dérivant le champ du quadrupôle. Cette dernière équation ne tient compte que de l'effet du dipôle induit par le quadrupôle. Une analyse plus complète du modèle nous amène à introduire plusieurs termes de correction qui apportent une contribution non négligeable à la valeur de B_{or} .

La première correction à apporter est de tenir compte de l'anisotropie de la polarisabilité. Cette correction calculée par Jansen (9) donne:

$$\Delta B_{or}(\kappa) = \frac{4}{5} \kappa^2 B_{or}(R)$$

où κ est donné par:

$$\kappa = \frac{\alpha_a - \alpha_b}{\alpha_a + 2\alpha_b}$$

et où α_a et α_b sont respectivement les polarisabilités parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule.

La deuxième correction consiste à ne pas négliger le moment induit sur la molécule 1 par le moment dipolaire induit sur la molécule 2 qui est lui-même induit par le moment quadrupolaire de la molécule 1. Cet effet est produit par un champ appelé champ de réaction (6) et est donné par la relation:

$$\Delta B_{or}(\alpha\alpha) = \frac{2}{45} \frac{\pi^2 N_A^2 \alpha^3 \theta^2 kT}{\epsilon r_o^8} H_{11}(y) \quad (58)$$

où l'intégrale se fait en considérant le potentiel de Lennard-Jones.

La troisième correction est l'effet du quadrupôle d'une molécule induisant un dipôle sur une autre molécule. L'énergie d'interaction pour une polarisabilité supposée isotrope est donnée par (6):

$$U_{\alpha\theta} = -\frac{\alpha}{2} (E_1^2 + E_2^2)$$

où E_1 et E_2 sont les champs quadrupolaires de chacune des molécules. Intégrant ce potentiel comme auparavant, on obtient:

$$\Delta B_{or}(\alpha\theta) = \frac{123}{1260} \frac{\pi^2 N_A^2 \alpha^3 \theta^4}{\epsilon r_o^{213}} H_{16}(y) \quad (59)$$

Finalement, le quatrième terme de correction est dû à la forme de la molécule qui peut influencer la valeur de B_{or} . Si on considère les effets de l'anisotropie des forces d'attraction et de répulsion, on peut choisir comme potentiel d'interaction (6):

$$\Delta U(\text{anis}) = 4\epsilon D \left\{ \left(\frac{r_o}{R_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{r_o}{R_{12}} \right)^6 \right\} (3\cos^2\theta_1 + 3\cos^2\theta_2 - 2)$$

où D est un paramètre sans dimension (7) et est situé dans un domaine de -0.25 à 0.5. L'intégrale de ce potentiel pour B_{or} nous conduit à:

$$\Delta B_{or}(\text{anis}) = \frac{64}{105} (4\pi N_A / KT)^2 \frac{\epsilon D \alpha^2 \theta^2}{r_o^5} \left\{ \frac{y^{-4}}{24} H_{14}(y) - \frac{5y^{-6}}{144} H_8(y) \right\} \quad (60)$$

Une autre façon d'étudier l'interaction entre deux molécules nous amène à introduire le deuxième coefficient viriel de pression B_p défini par l'équation empirique (5):

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B_p/V_m + C_p/V_m + \dots \quad (61)$$

où V_m est le volume molaire; C_p , le troisième coefficient viriel de pression R , la constante universelle des gaz et P , la pression. Or, partant de la fonction de partition d'un système grand canonique, on peut dériver une relation pour B_p relevant de la mécanique statistique comme étant (5):

$$B_p = \int \{ 1 - \exp(-U_{12}/kT) \} d\tau \quad (62)$$

ou encore plus explicitement suivant les coordonnées de la figure II:

$$B_p = \frac{N_A}{8\pi} \int_0^\infty R^2 dR \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \{1 - \exp(-U_{12}/kT)\} \quad (63)$$

On se doit de souligner ici, que l'interaction entre deux molécules, telle que suggérée par l'équation de B_p , est différente du B_ϵ . En effet, même si les équations (32) et (62) semblent dépendre des mêmes paramètres moléculaires, la valeur de B_p est beaucoup moins sensible aux termes angulaires contenus dans le potentiel d'interaction. Dans le présent travail, notre but est de fournir les valeurs de B_p obtenues de nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE III

APPROCHE THÉORIQUE JUSTIFIANT LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET DESCRIPTION DES APPAREILS

Dans la théorie développée au chapitre II, la constante diélectrique ϵ est un des paramètres mesurables. Elle est définie comme étant le rapport de la capacité C d'un condensateur avec un diélectrique à l'intérieur et de la capacité C_0 de ce même condensateur lorsqu'il y a le vide entre les plaques, c'est-à-dire: $\epsilon = C/C_0$.

L'équation de Clausius-Mossotti $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = A_\epsilon d + B_\epsilon d^2 + \dots$ est développée en série de la densité molaire. Donc, pour connaître les différents coefficients viriels, on doit mesurer ϵ et d . Or, d est difficilement mesurable avec une précision suffisante pour obtenir une bonne valeur de B_ϵ . Il en est de même pour la valeur de la constante diélectrique qui doit être connue avec une précision de une partie par million. Cole(10) et ses collaborateurs ont développé une technique expérimentale rendue possible par une modification de la méthode de Burnett (11) et par des mesures précises de capacité prises avec un pont basé sur le principe d'un transformateur.

L'avantage de ce pont est d'éliminer les impédances résiduelles de la condition d'équilibre du pont. En effet, si on considère le circuit simple de la figure III, on voit que le générateur connecté sur l'enroulement du primaire ne fait qu'exciter le tore et le nombre de tours de fil détermine la charge imposée au générateur sans influencer le circuit du pont. Si on s'appuie sur le fait que l'enroulement du secondaire est divisé en deux parties et que de chaque côté du circuit on a respectivement une capacité standard C_s et une capacité inconnue C_x , la condition d'équilibre du pont sera: $V_s C_s = V_x C_x$ où V_s et V_x sont les différences de potentiel indiquées à la figure III.

On démontrera maintenant que les impédances résiduelles sont négligeables et que, de plus, la longueur des fils employés pour connecter les condensateurs à mesurer n'a qu'un effet négligeable sur la condition d'équilibre du pont. En posant pour chacun des solénoïdes de la figure III, n_1 et n_2 comme étant le nombre de tours de fil, ω la fréquence du générateur, ℓ la self-inductance et M' l'inductance mutuelle des deux solénoïdes, le courant à l'équilibre du pont sera:

$$I_s = Y_s V_s = I_x = -Y_x V_x$$

où Y_s et Y_x sont les admittances respectives des condensateurs.

En résolvant le circuit de la figure III, on peut montrer que (12):

$$\frac{Y_x}{Y_s} = \frac{n_2}{n_1} \frac{1 + n_1 \{ r + i\omega n_1 (\ell - m) y_1 \}}{1 + n_2 \{ r + i\omega n_2 (\ell - M') y_2 \}}, \text{ où } M' = n_1 n_2 m.$$

Le terme entre accolades de cette équation représente la déviation du comportement d'un transformateur idéal due aux admittances y_1 et y_2 et aux caractéristiques intrinsèques du transformateur, c'est-à-dire r et $(\ell - m)$. On peut, toutefois, choisir ces quantités petites de façon à négliger le

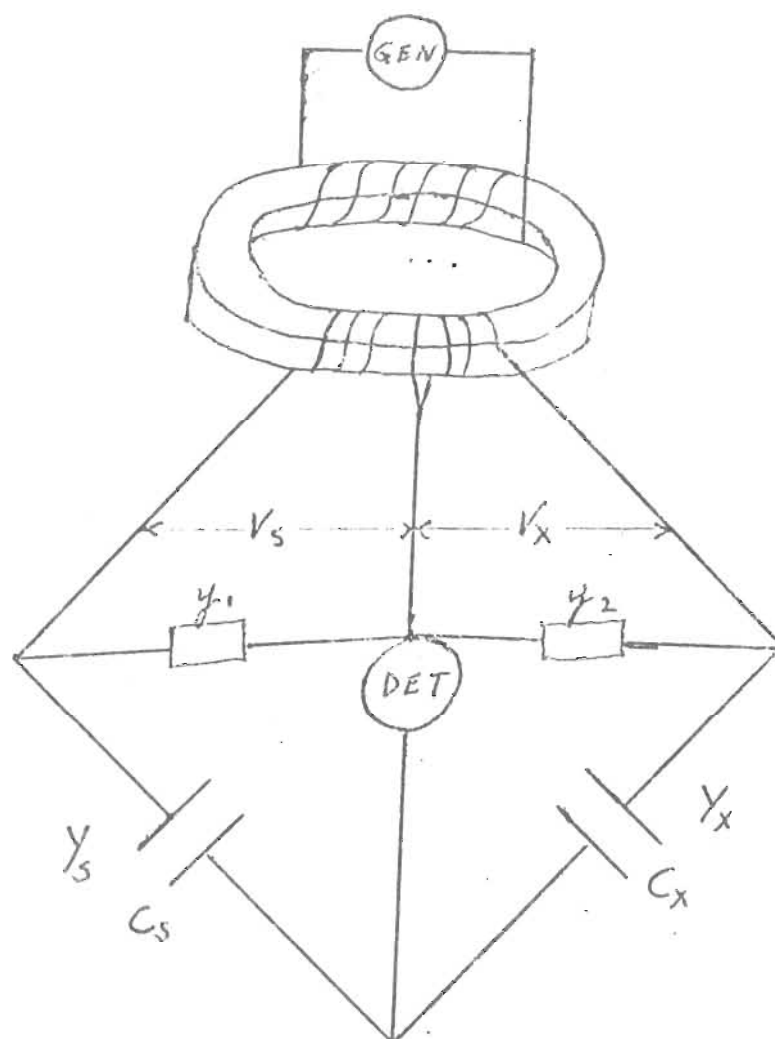


Figure III- Circuit simplifié d'un pont de capacité à transformateur

terme de correction. Par exemple, pour $r = 1$ ohm, $n_1^2(\ell - m) = 10^{-6}$ henry, une admittance $y_1 = i\omega C_1$ et $C_1 = 100$ pf, on obtient comme correction:

$$n_1 \{ r + i\omega n_1(\ell - m) \} i\omega C_1 = i(10^{-10}\omega) - 10^{-16}\omega^2$$

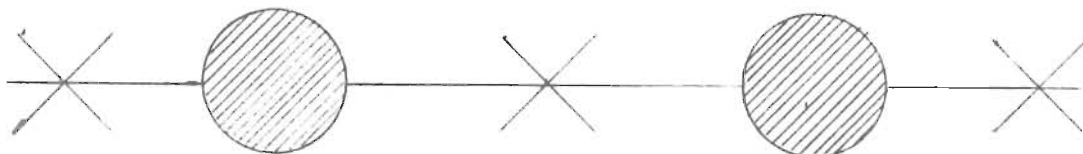
L'erreur résultante, en comparant deux condensateurs identiques de 100pf pour Y_x et Y_s à 10kHz, donne une différence de capacité de -4×10^{-5} picofarad et une différence de conductance de 4×10^{-11} mho. Une telle capacité peut être introduite, en pratique, par l'utilisation de câbles coaxiaux d'une longueur de trois pieds connectant le transformateur à l'un des condensateurs. Cet exemple démontre bien que l'utilisation d'une grande longueur de ce genre de câble affecte très peu la condition d'équilibre du pont.

Le courant circulant dans le détecteur peut être ajusté par une variation de tension appliquée au condensateur de référence. La méthode appliquée dans le cas de notre pont est de diviser le secondaire du transformateur en dix parties égales auxquelles on peut connecter différentes valeurs de capacités standards fixes.

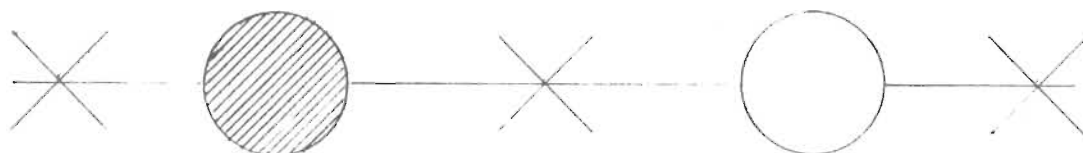
Ici, on a choisi de prendre la position donnant la tension maximale sur l'enroulement du secondaire. Comme les valeurs de capacité de nos cellules sont dans un domaine de 100 à 110 picofarads, un condensateur standard de 100 picofarads est utilisé comme standard externe et l'échelle de 10 picofarads est employée du côté de cette branche de capacité. Le choix de cette échelle nous laisse, comme possibilité, l'addition par multiples de 10 des capacités fixes intérieures au pont qui varient de .0001 à 10 picofarads. C'est suffisant dans notre cas puisque, de cette façon, la capacité est déterminée à quelques parties par million. La

figure IV illustre schématiquement le fonctionnement de ce pont. L'alimentation est fournie par un générateur de fréquences audio fixé à 1kHz et un amplificateur est utilisé pour la détection précise du zéro assisté d'un préamplificateur à haute impédance.

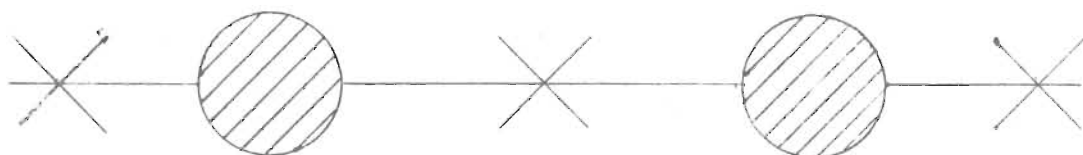
La méthode de Burnett (11) modifiée qu'on appelle méthode d'expansion cyclique est expliquée schématiquement dans ce qui suit. Au début, on fait le vide dans les deux cellules et on les remplit ensuite avec le gaz à étudier. On a donc, dans les deux cellules, la densité d :



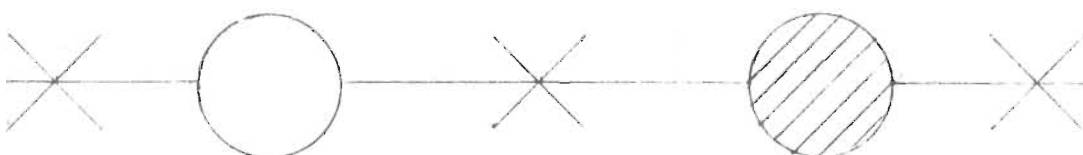
La valve entre les deux cellules est fermée et on prend des mesures de capacité des deux cellules. Une des deux cellules est alors évacuée:



et une première expansion est faite pour obtenir une densité $d/2$:



Les mesures de capacité sont encore prises avec la valve communicante fermée et on vide l'autre cellule:



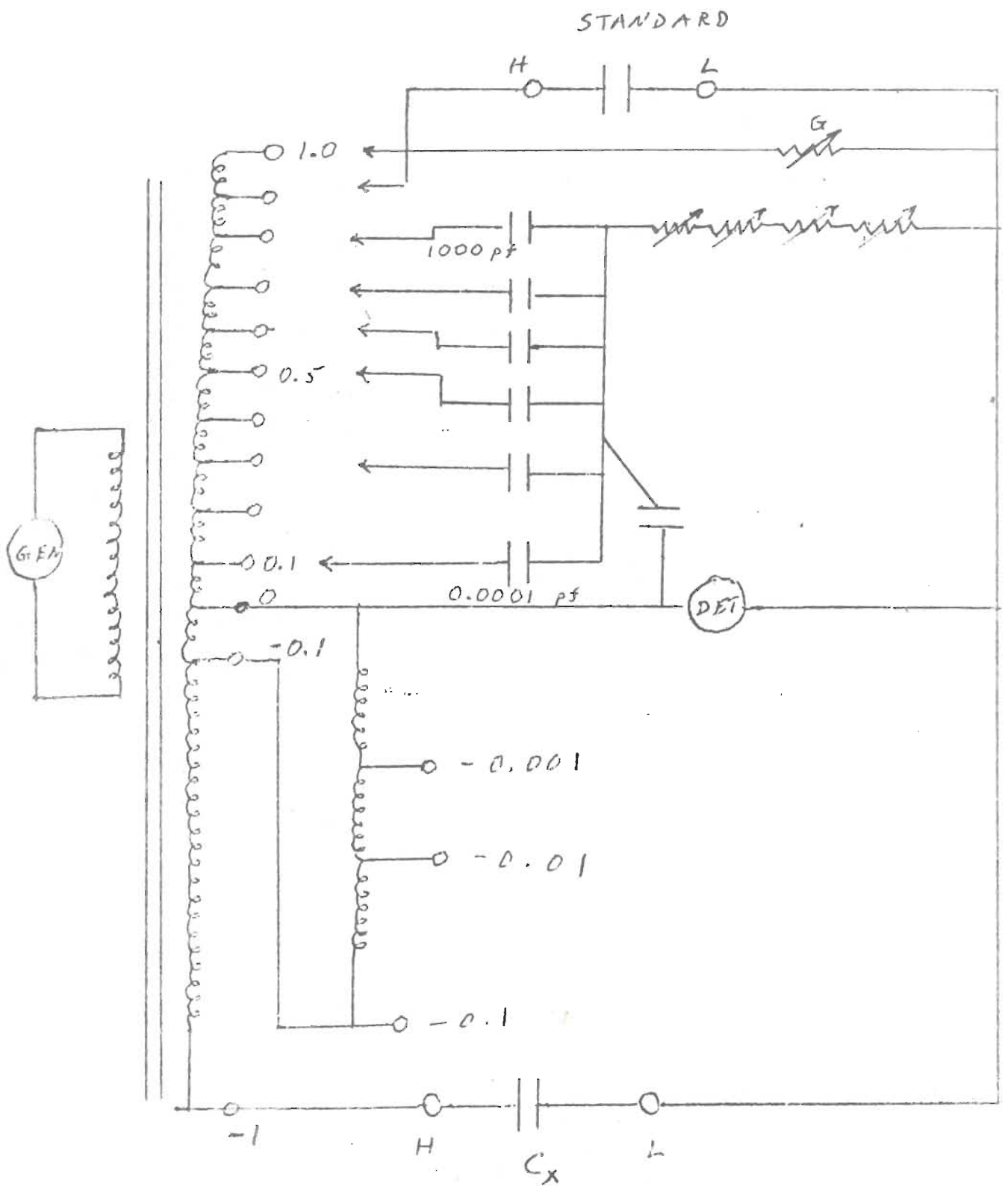


Figure IV- Pont utilisé pour mesurer les capacités des cellules

On fait ensuite une autre expansion et on recommence le cycle en évacuant la cellule de droite pour ensuite continuer jusqu'à trois expansions et obtenir ainsi la densité $d/8$. Les deux cellules sont ensuite évacuées et des mesures de capacité sont encore prises pour connaître C_0 . Chaque expérience est une répétition de ce cycle avec une pression initiale différente.

Chaque cellule employée au cours de ces expériences est un cylindre en acier inoxydable de 6.25 pouces de haut, 3.0 pouces de diamètre extérieur et 1.50 pouce de diamètre intérieur. Les plaques du condensateur à l'intérieur de la cellule ont un diamètre de 1.25 pouce et sont distancées de .0625 pouce chacune. La capacité géométrique est ajustée à 100.1 ± 0.1 picofarads.

Des sorties électriques sont aménagées à travers le couvercle des cellules pour permettre les lectures de capacité. Ces sorties sont conçues de façon à résister à des pressions supérieures à cent atmosphères. Dans notre cas, la pression maximale utilisée est de quatre-vingt atmosphères. Les connexions utilisées sont du type à trois conducteurs, c'est-à-dire que l'un sert de mise à terre entre le pont de capacité et le corps des cellules et les deux autres sont reliés directement au condensateur.

Deux autres sorties sont prévues: une pour permettre d'entrer le gaz sous pression ou faire le vide indépendamment dans chacune des cellules et l'autre pour communiquer d'une cellule à l'autre. Tout le système est équipé de valves de type Aminco pouvant résister à des pressions de 1300 atmosphères. Le couvercle des cellules est scellé avec du plomb encastré dans une encavure de un huitième de pouce de profondeur par un huitième de pouce de largeur faisant le tour du haut de chacune des cellules. Une

couronne est taillée à même ce couvercle et est elle-même encavée pour former un joint d'étanchéité lorsque le plomb est pressé par les six vis de serrage vissées dans le corps des cellules. La figure V donne les détails du couvercle de la cellule et la figure VI nous montre de quelle façon sont construites chacune des sorties électriques, les plaques employées pour former les condensateurs ainsi que le corps principal de la cellule.

Voici maintenant comment on peut rattacher les mesures expérimentales à l'équation du viriel. Dans les calculs suivants, on travaillera avec la densité molaire d pour plus de simplicité. On a donc avant expansion du gaz:

$$f_i = \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} = A_\epsilon d + B_\epsilon d^2 + C_\epsilon d^3 + \dots \quad (64)$$

et après deux expansions:

$$f_{i+2} = \frac{\epsilon_{i+2} - 1}{\epsilon_{i+2} + 2} = A_\epsilon R d + B_\epsilon R^2 d^2 + C_\epsilon R^3 d^3 + \dots \quad (65)$$

où R représente le rapport d_{i+2}/d_i .

Si on multiplie par $1/R$ cette dernière équation et qu'on la soustrait de la première, on obtient:

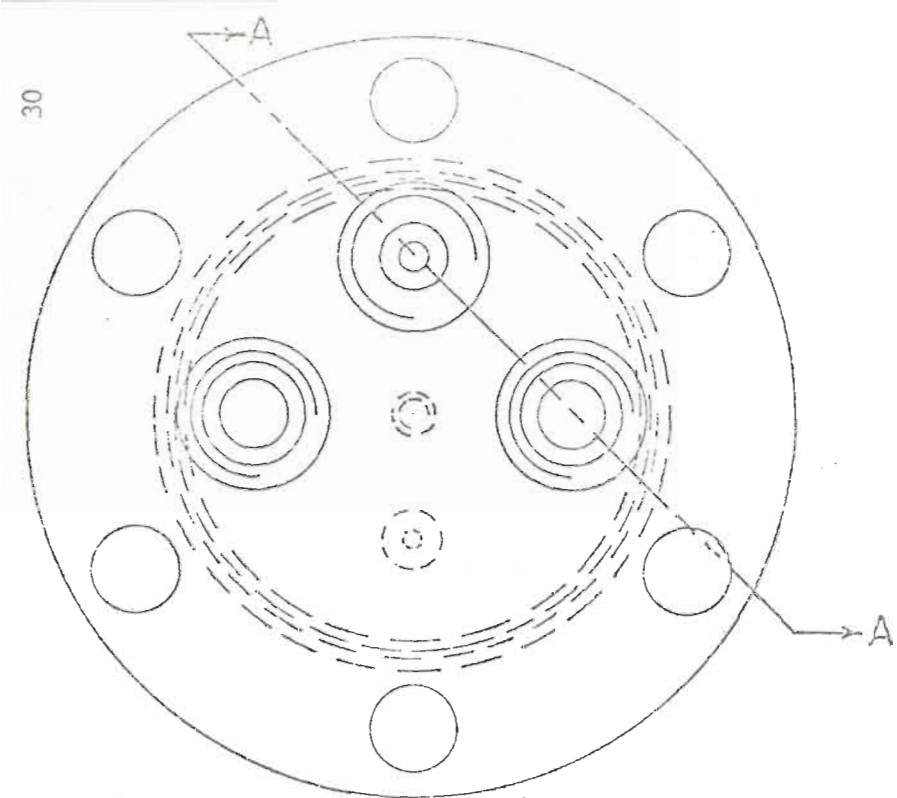
$$\Delta f_i = f_i - R^{-1} f_{i+2} = (1 - R) B_\epsilon d^2 + (1 - R^2) C_\epsilon d^3 + \dots \quad (66)$$

On pose, en première approximation, dans l'équation (64): $d = f_i/A_\epsilon$; ce qui nous donne:

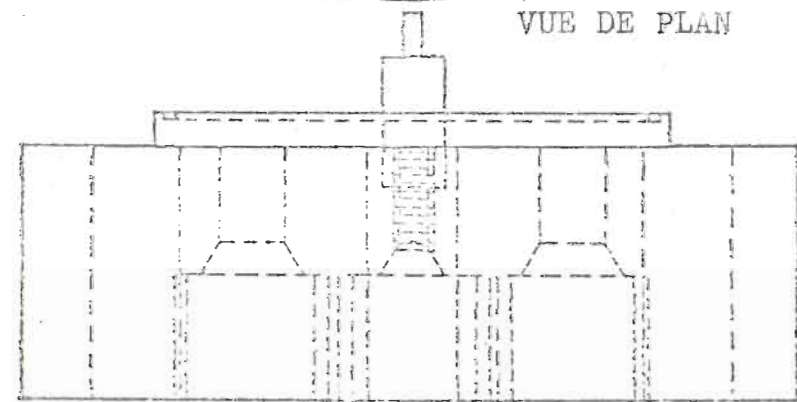
$$f_i = A_\epsilon d + B_\epsilon f_i^2 / A_\epsilon^2 \quad (67)$$

et comme deuxième approximation:

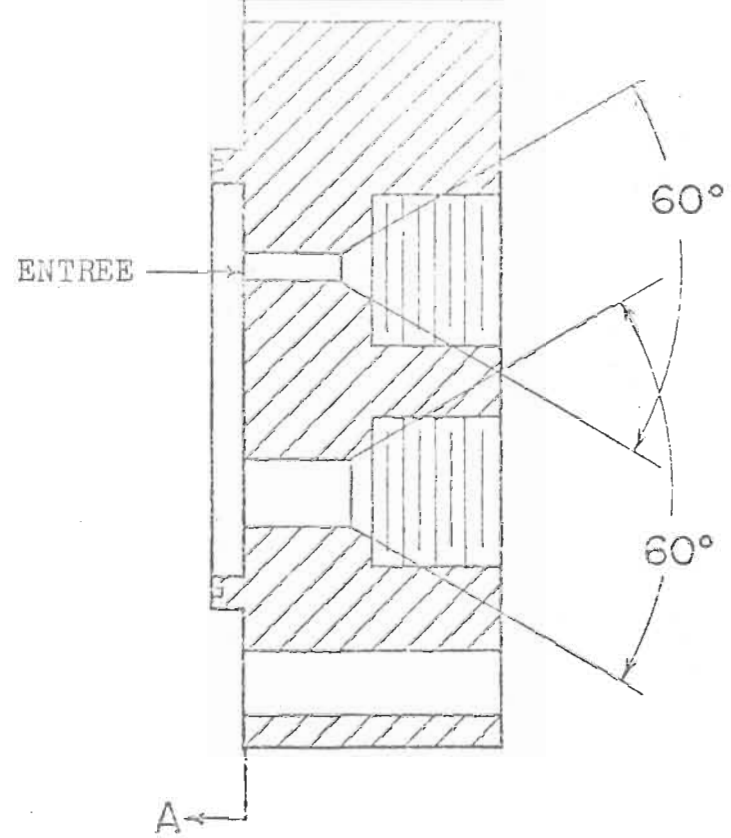
$$d = \frac{f_i}{A_\epsilon} - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \left(\frac{f_i}{A_\epsilon} \right)^2 \quad (68)$$



VUE DE PLAN



VUE D'ELEVATION



COUPE "A,A"

Figure V- Détails du couvercle de chacune des cellules. (Sans le joint de plomb).

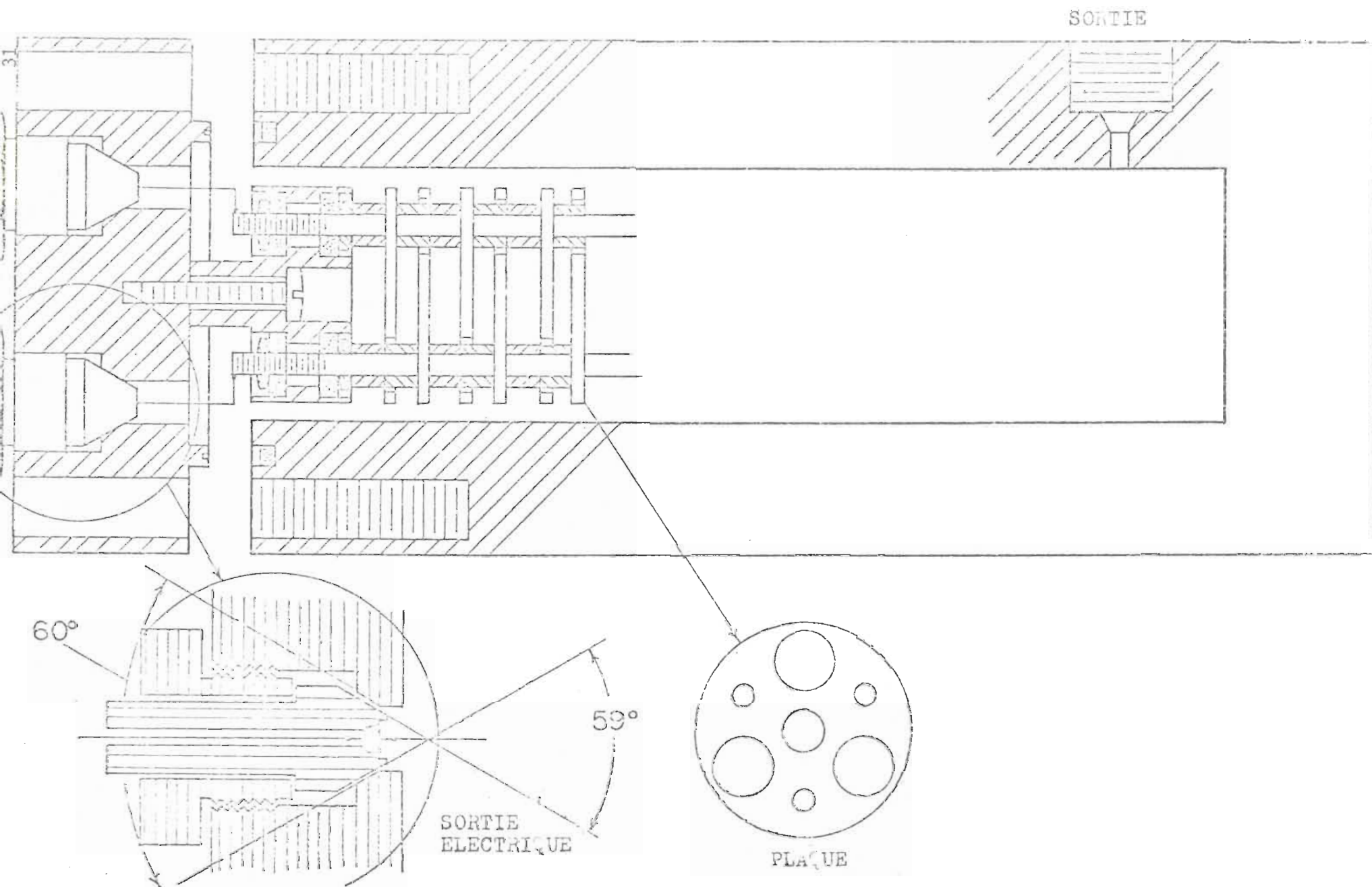


Figure VI- Schéma de la cellule complète, des plaques du condensateur et des sorties électriques.

et en remplaçant cette dernière dans l'équation (66), on trouve finalement:

$$\Delta f_i = (1 - R)(B_\epsilon / A_\epsilon^2) f_i^2 + \{(C_\epsilon / A_\epsilon^3)(1 - R^2) - (2B_\epsilon^2 / A_\epsilon^4)(1 - R)\} f_i^3 + \dots \quad (69)$$

De cette équation, il est évident que les mesures directes de densité sont éliminées puisque le rapport R est déterminé de façon indépendante tel que démontré plus loin.

Or, si on fait le graphique de $\Delta f_i / f_i^2$ en fonction de f_i , on voit que l'on doit connaître la valeur de A_ϵ pour calculer B_ϵ . En effet, l'ordonnée à l'origine nous donne la valeur de $(1 - R)B_\epsilon / A_\epsilon^2$ et la pente nous permet de calculer C_ϵ . Pour obtenir une valeur indépendante de A_ϵ , c'est ici que l'on fait intervenir les mesures de pression. Ces mesures sont prises comme suit.

Avec une pression initiale d'approximativement 14 atmosphères, on remplit les deux cellules, les conduits et l'appareil de mesure de pression. A l'aide du pont de capacité et de l'appareil de mesure de pression, on mesure ensuite la capacité et la pression avec précision. On prend ces mêmes mesures en faisant varier la pression de 0.6 atmosphère jusqu'à près de la pression atmosphérique. Cette expérience est répétée deux fois à chacune des trois températures excepté à 6.5 degrés centigrades où on ne l'a faite qu'une fois.

Comme les mesures impliquées dans notre méthode expérimentale sont fonction de la capacité et de la pression, on transforme l'équation du viriel (61) qui est fonction de la densité molaire, de la façon suivante: Si on multiplie l'équation (61) par $-A_\epsilon$ et qu'on l'additionne à l'équation

(64) en faisant l'approximation de premier ordre déjà citée, on obtient comme résultat final:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{RT}{P} = A_\varepsilon + (B_\varepsilon - A_\varepsilon B_\rho) \frac{P}{RT} + \dots \quad (70)$$

L'appareil de mesure de pression est composé essentiellement d'un tube hélicoidal appelé Bourdon Capsule à l'extrémité duquel est fixé un miroir. Le principe d'opération de ce tube de quartz est de subir une torsion lorsque la pression change à l'intérieur ou à l'extérieur. Cette torsion est la même pour le miroir sur lequel un rayon lumineux est envoyé et qui est réfléchi sur une série de cellules photoélectriques donnant un signal qui, après amplification, est transformé mécaniquement à une lecture directe sur l'appareil. Le tube à l'intérieur de l'appareil est maintenu à une température de 44.1 degrés centigrades. Le contrôle de cette température est fait par l'appareil lui-même lorsqu'il enregistre une différence de température. La propriété élastique du quartz consistant à garder constant l'angle de torsion, permet des mesures précises de pressions relatives par rapport à un point de référence fixe. La lecture sur l'appareil étant une mesure relative, on calibre régulièrement à l'aide d'un appareil de la compagnie Compudyne qui possède une précision d'au moins .015%.

Or, dans l'équation (69), on voit que R tient compte de la différence de volume des deux cellules. On supposera donc que le volume de l'une des cellules est plus grand d'un facteur δV où δ est une fraction et V le volume moyen. Si on appelle V_1 le volume de la cellule 1 et V_2 l'autre volume, on peut poser:

$$V_1 = V \text{ et } V_2 = V(1 + \delta)$$

On doit donc déterminer δ pour rectifier l'équation (69). On utilisera

dans cette détermination la loi idéale des gaz à faible densité (moins de 7 atmosphères) et avec un gaz dont le B_p est relativement petit pour que l'on puisse utiliser cette loi. L'argon est choisi, car le B_p , pour les trois températures impliquées, varie de -9.1 à -22.7 cm^3/mole (5). Si on entre le gaz à une pression P_1 dans la cellule 1 avec la valve extérieure fermée on a: $P_1 = n_1 RT/V_1$ où n_1 indique le nombre de moles dans la cellule 1. On fait maintenant l'expansion de ce gaz aux deux cellules par la valve commune et on évacue l'appareil de mesure de pression et toute la tuyauterie. On ouvre ensuite la valve extérieure de la cellule 1 et on mesure la pression donnée par: $P' = n_1 RT/(V_1 + V_2 + v)$ où v est le volume occupé par la tuyauterie. On évacue maintenant tout le système et on remplit la cellule 2. A l'équilibre et lorsque la valve extérieure de la cellule 2 est fermée, on prend une mesure de pression donnée par: $P_2 = n_2 RT/V_2$. On fait ensuite l'expansion entre les deux cellules et on évacue le système extérieur. La valve extérieure de la cellule 1 est ensuite ouverte pour obtenir la même valeur de volume total que l'on avait au début et on obtient comme pression: $P'' = n_2 RT/(V_1 + V_2 + v)$.

Si on fait maintenant le rapport suivant, on peut déterminer directement la valeur de δ :

$$\frac{P_1}{P'} \frac{P''}{P_2} = \frac{V(1 + \delta)}{V} = 1 + \delta$$

On ramène alors l'importance de la valeur de δ dans la méthode d'expansion cyclique. A la densité d_1 dans la cellule 1, on a: $d_1 = n_{11}/V_1$; à la densité d_2 , $d_2 = n_{11}/(V_1 + V_2)$ où encore $d_2 = n_{12}/V_2$; et à la densité d_3 , $d_3 = n_{22}/(V_1 + V_2)$ ou encore: $d_3 = n_{13}/V_1$. Les indices inférieurs des différents n_{jk} sont, dans l'ordre, le chiffre j se rapportant à la cellule

et le chiffre k indiquant la densité. On définit le rapport des densités comme :

$$R = d_3/d_1 = n_{13}/n_{11}$$

d'où, se servant de la valeur de n_{13} tirée de d_3 , on obtient :

$$R = \frac{1}{n_{11}} \left(n_{22} \frac{v_1}{v_1 + v_2} \right)$$

et prenant n_{22} de d_2 :

$$R = \frac{1}{n_{11}} \frac{v_1}{v_1 + v_2} n_{11} \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

Simplifiant, R devient :

$$R = \frac{v_1 v_2}{(v_1 + v_2)^2}$$

Or, on a posé que $v_1 = v$ et $v_2 = v(1 + \delta)$, d'où :

$$R = \frac{1 + \delta}{4 + 4\delta + \delta^2}$$

C'est cette valeur de R qui est portée à l'équation (69).

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION POUR LE SYSTÈME N_2O

La méthode d'expansion cyclique décrite au chapitre III a été utilisée pour déterminer les deuxièmes et troisièmes coefficients viriels diélectriques du N_2O . Le premier coefficient viriel diélectrique a été déterminé par les mesures de constantes diélectriques à des pressions connues de moins de 14 atmosphères par la méthode expliquée au chapitre précédent.

Dans la méthode d'expansion cyclique, les valeurs de $f_i = (\epsilon_i - 1)/(\epsilon_i + 2)$ et $f_{i+2} = (\epsilon_{i+2} - 1)/(\epsilon_{i+2} + 2)$ aux densités respectives d_i et d_{i+2} sont combinées pour donner les valeurs de Δf_i qui satisfont l'équation:

$$\Delta f_i = (1 - R)(B_\epsilon/A_\epsilon^2)f_i^2 + \{(C_\epsilon/A_\epsilon^3)(1 - R^2) - 2(B_\epsilon^2/A_\epsilon^4)(1 - R)\}f_i^3 + \dots \quad (69)$$

Les valeurs de Δf_i sont ajustées à un polynôme en f_i^2 et f_i^3 pour donner B_ϵ/A_ϵ^2 et le coefficient de f_i^3 . Les valeurs de A_ϵ sont obtenues de l'équation (70):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_p) \frac{P}{RT} + \dots \quad (70)$$

par la méthode des moindres carrés appliquée à un polynôme de la forme: $(\epsilon - 1)RT/(\epsilon + 2)P$ en fonction de P/RT . A_ϵ est obtenu de l'ordonnée à l'origine et B_p est calculé du coefficient en P/RT de l'équation (70).

Les mesures de capacité qui déterminent les constantes diélectriques ont été prises avec les cellules capacitives et le pont de capacité déjà décrits au chapitre précédent. L'analyse par spectromètre de masse du N_2O de la compagnie Mat-eson donne les impuretés suivantes: O_2 , 600 ppm; N_2 , 2000 ppm; $NO-NO_2$, 0.5 ppm; CO_2 , 3 ppm; composés du chlore, 1 ppm; eau, 35 ppm et CCl_4 , 0.2 ppm.

Les points représentatifs de la méthode d'expansion cyclique sont indiqués à la figure VIII. L'ordonnée à l'origine détermine B_ϵ/A_ϵ^2 et la pente permet de calculer C_ϵ . Les courbes donnant A_ϵ pour une pression nulle sont tracées à la figure VII. Pour l'oxyde nitreux, les valeurs moyennes de α et de μ_0 sont respectivement $3.30 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ et 0.18 debye. Notre valeur de moment dipolaire, 0.18 debye, est en excellent accord avec celle obtenue par micro-ondes, 0.167 debye, par Shulman, Dailey et Townes (13). Le tableau I donne les valeurs calculées de A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ pour les trois températures.

Les valeurs expérimentales du coefficient viriel de pression B_p pour ces mêmes températures sont données au tableau II. Les valeurs théoriques de B_p ont été calculées par Spurling et Mason (14) avec les paramètres du potentiel de Lennard-Jones: $\epsilon/k = 235.5^\circ K$ et $r_0 = 3.802 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Excepté pour $30.1^\circ C$, l'accord entre nos valeurs de B_p et les valeurs déjà existantes semble satisfaisant. L'incertitude, pour les différents coefficients, est trois fois la déviation standard donnée par la méthode des moindres carrés.

Tableau I- Coefficients viriels diélectriques du N_2O

Temp. (°C)	A (cm ³ /mole)	B (cm ⁶ /mole ²)	C (cm ⁹ /mole ³)
6.5	8.370±.006	36.1 ±1.7	- 1275 ±1060
30.1	8.314±.002	32.3 ±1.3	1656 ± 597
75.1	8.230±.006	28.1 ±2.6	2055 ± 995

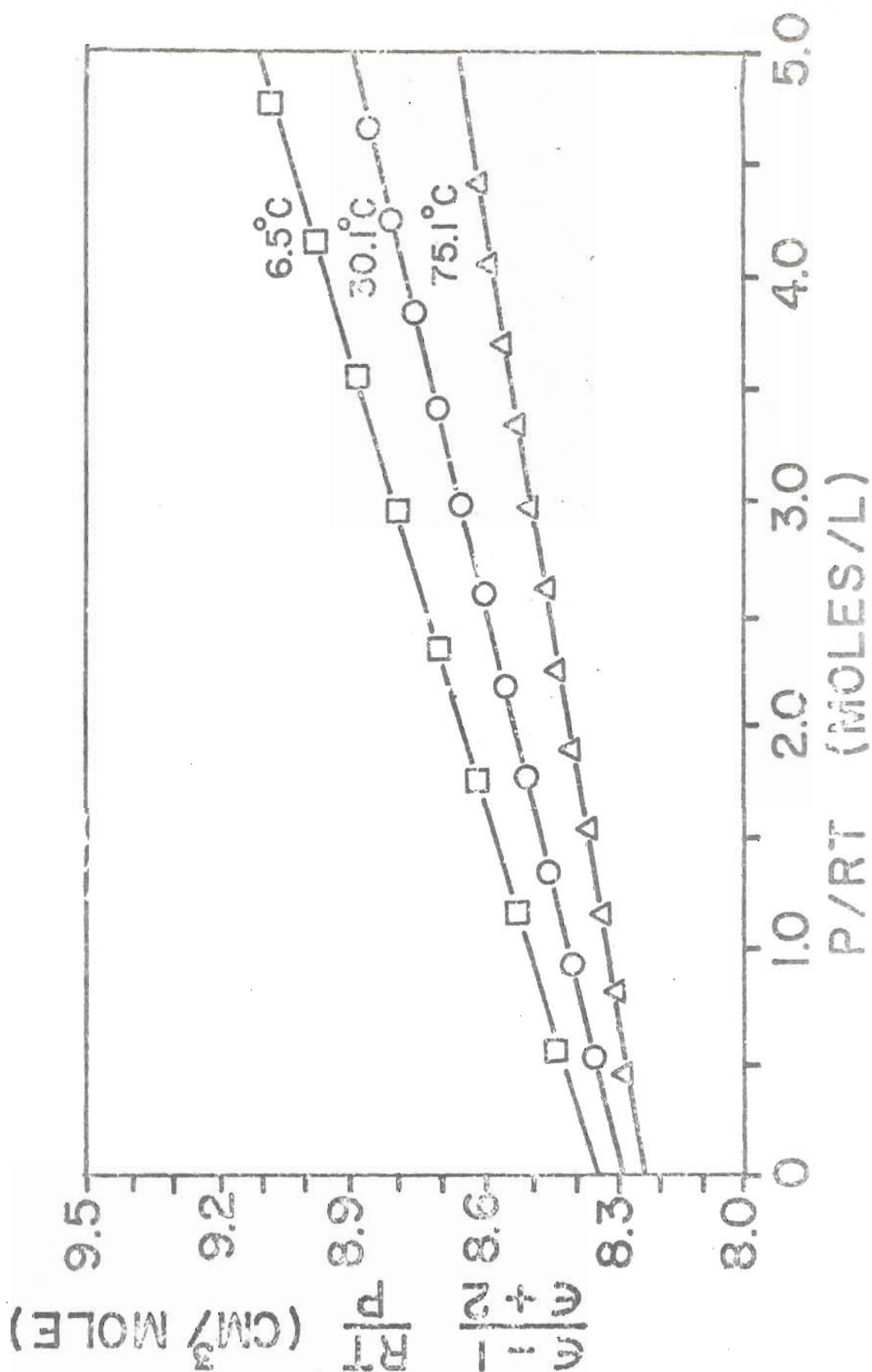


FIGURE VII- $(\epsilon - 1)RT/P(\epsilon + 2)$ en fonction de P/RT pour les trois températures.

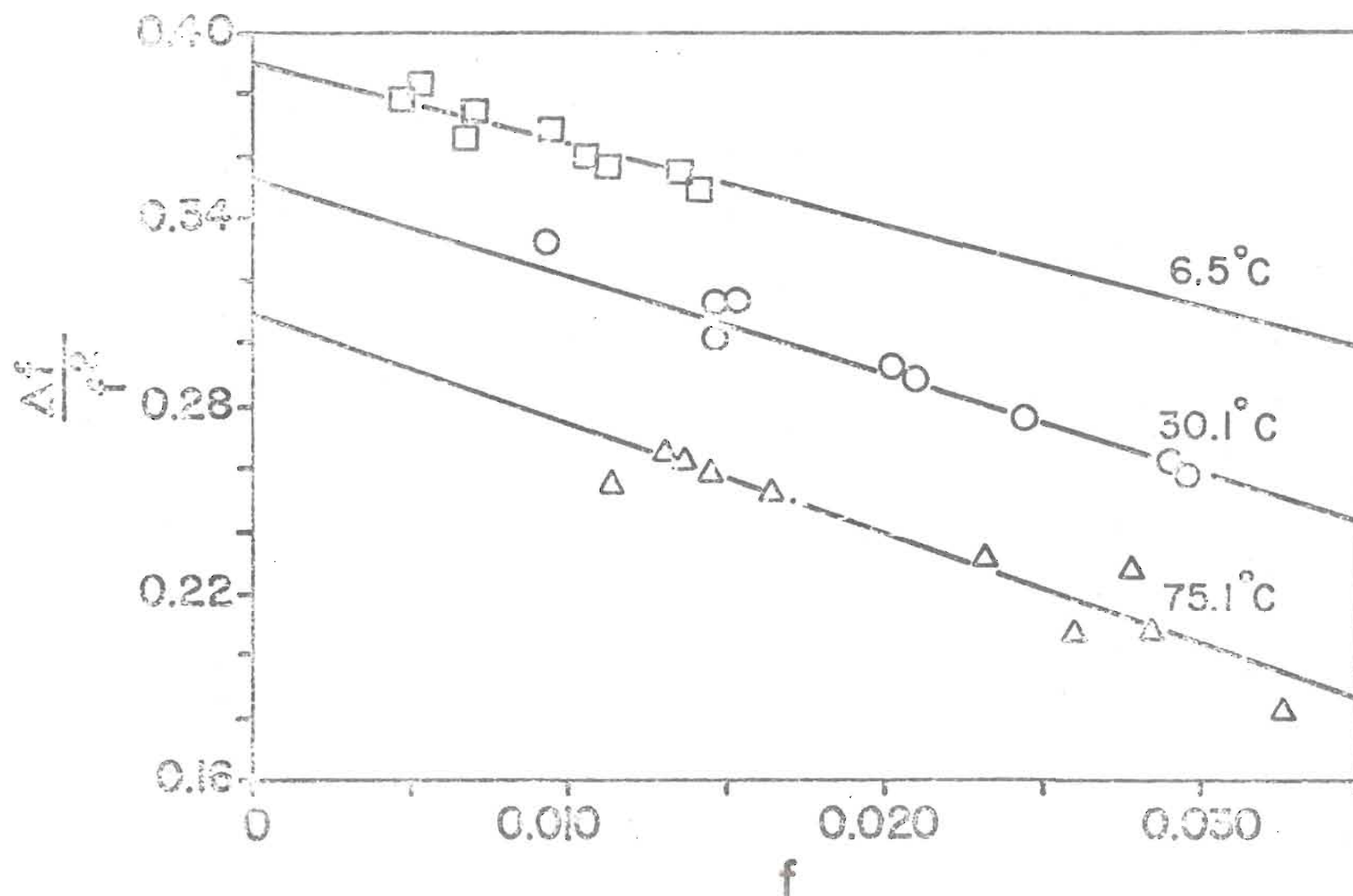


FIGURE VIII- Résultats de l'expansion cyclique pour les trois températures

Tableau II- Coefficients viriels de pression du N_2O

Temp. (°C)	$-B_p$ (cm ³ /mole)		
	Expérimental	Théorique	Littérature
6.5	146.4 ±1.5	152	149
30.1	119.7 ±1.2	127	126
75.1	101.2 ±4.0	96	98

La valeur mesurée du coefficient viriel diélectrique B_ϵ est la somme de deux termes, $B_\epsilon = B_{ind} + B_{or}$. B_{ind} provient de l'interaction de paires de moments dipolaires induits par le champ extérieur E_0 et B_{or} de l'interaction dipôle-dipôle et de l'interaction d'un moment dipolaire induit sur une des molécules de la paire par le moment multipolaire de l'autre molécule.

L'intérêt principal dans la connaissance du B_{or} de l'oxyde nitreux est la détermination du moment quadrupolaire qui contribue à l'effet majeur sur le B_{or} . Ayant déjà déterminé le moment dipolaire permanent μ_0 du premier coefficient viriel diélectrique, on peut maintenant calculer sa contribution sur le deuxième coefficient viriel diélectrique B_{or} .

Comme on l'a souligné au chapitre II, l'interaction dipôle-dipôle peut être calculée par l'équation:

$$B_{\mu\mu} = \frac{2\pi^2 N_A^2 r_0^6}{27} \left\{ F(y, \tau) + q \left(\frac{\tau^2}{6} H_6(y) + \frac{y\tau^3}{60} H_9(y) + \dots \right) + q^2 \left(\frac{3\tau}{2y} H_6(y) + \dots \right) + \dots \right\} \quad (55)$$

où les valeurs des fonctions $H_n(y)$ ont déjà été calculées par Buckingham et Pople (7) pour différentes valeurs de y . On peut constater, au tableau III, que les valeurs de $B_{\mu\mu}$ pour les trois températures ne peuvent être négligées de l'effet total du B_ϵ .

On peut écrire, d'après Buckingham et Pople (7), que B_{ind} et B_{or} dus à l'interaction quadrupôle-dipôle induit sont donnés par:

$$B_{ind} = \frac{8\pi N_A^2}{3\Omega} \int \alpha^3 R_{12}^{-6} \exp \left(-\frac{U_{12}}{kT} \right) d\tau_2 \quad (40)$$

$$B_{or} = \frac{2\pi N_A^2}{9\Omega kT} \int (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\tau_2 \quad (34)$$

où $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ sont les moments permanents et induits de chacune des molécules.

En ce qui concerne B_{ind} , aucune théorie ne peut expliquer les valeurs expérimentales. Par exemple, la valeur expérimentale de B_{ind} pour l'argon est moins que la moitié de la valeur obtenue en utilisant l'équation ci-dessus. Dans le cas de l'hélium et du néon, B_{ind} est négatif et n'a pas encore été expliqué de façon satisfaisante. Quant à la molécule de N_2O , il n'existe aucune valeur de B_{ind} dans la littérature. La seule façon de déterminer B_{ind} est indirecte et suppose que ce coefficient ne dépend pas de la température. En faisant le graphique de B_e en fonction de $1/T$, on a estimé la valeur de $B_{ind} = (0 \pm 2) \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. Nous allons donc considérer que le B_e mesuré est essentiellement dû à B_{or} .

Comme expliqué précédemment, la plus grande contribution au deuxième coefficient viriel diélectrique provient de l'interaction quadrupôle-dipôle induit. Mais, une analyse plus complète de ce coefficient nous amène à introduire plusieurs termes de correction. Le premier d'entre eux consiste à tenir compte de l'anisotropie de la polarisibilité.

Ce terme de correction de Jansen (9) donné par $\Delta B_{or}(\kappa) = (4\kappa^2/5)B_{or}$ est calculé avec la valeur de κ tirée de Bridge et Buckingham (15) et les valeurs de $B_{or}(R)$ sont données au tableau IV. Cette correction donnée au tableau III apporte une contribution à l'effet total d'environ 6%, ce qui est tout de même appréciable.

L'effet du champ de réaction donné par:

$$\Delta B_{or}(\alpha\alpha) = \frac{2}{45} \frac{\pi N_A^2 \alpha^3 \theta^2 kT}{r_o^8 \epsilon^2} H_{11}(y) \quad (58)$$

est calculé en utilisant comme valeur de moment quadrupolaire $\theta = 3,4 \times 10^{-26}$ ues-cm². L'anisotropie des forces de répulsion et d'attraction:

$$\Delta B_{or}(\text{anis}) = \frac{64}{105} \left(\frac{4\pi N_A^2}{kT} \right)^2 \frac{\epsilon D \alpha^2 \theta^2}{r_o^5} \left\{ \frac{y^{-4}}{24} H_{14}(y) - \frac{5y^{-6}}{144} H_8(y) \right\} \quad (60)$$

nous conduit aux valeurs du tableau III pour les trois températures. La valeur utilisée pour le facteur de forme D est +.05 et est celle calculée par Spurling et Mason (14).

La quatrième correction est l'effet du quadrupôle d'une molécule induisant un dipôle sur une autre molécule. Cet effet est donné par:

$$\Delta B_{or}(\alpha\theta) = \frac{123 \pi N_A^2 \alpha^3 \theta^4}{1260 r_o^{13} \epsilon^2} H_{16}(y) \quad (59)$$

dont les valeurs sont données au tableau III.

Toutefois, la plus grande correction vient de l'interaction quadrupôle-quadrupôle ajoutée à l'interaction sphérique de Lennard-Jones. Le potentiel quadrupôle-quadrupôle est donné par la relation (6):

$$U_{\theta\theta} = \frac{3\theta^2}{4R_{12}^5} \left\{ 1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 + 17\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \right. \\ \left. 16\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\phi + 2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos\phi \right\}$$

On a fait remarquer au chapitre II que l'intégrale de B_{or} n'est valide que pour $U_{\theta\theta}$ plus petit que kT . D'où, on a calculé B_{or} en négligeant le terme $U_{\theta\theta}$:

$$B_{or}(R) = \frac{\pi^2 N_A^2 \alpha^2 \theta^2}{9 \epsilon r_o^5 y^{-2}} H_8(y) \quad (57)$$

Au tableau IV, on donne les valeurs de ce $B_{or}(R)$ pour différentes valeurs de moment quadrupolaire pour les trois températures.

La seule façon de tenir compte de l'interaction quadrupôle-quadrupôle est de faire l'intégration numérique. On donne au tableau V les différentes valeurs de $B_{or}(\theta)$ calculées par ordinateur pour différentes valeurs de moment quadrupolaire et aux trois températures. Les valeurs utilisées des paramètres de Lennard-Jones sont $\epsilon/k = 235.5$ °K et $r_o = 3.802 \times 10^{-8}$ cm. La figure IX donne $B_{or}(\theta)$ en fonction de θ et $B_{or}(R)$ en fonction de θ . On voit bien, de ce graphique, la nécessité de l'intégration numérique, puisque la valeur de θ pourrait être changée jusqu'à 10% de sa valeur réelle.

Bien que chacun des quatre termes de correction du tableau III soit relativement petit, l'addition de ceux-ci apporte une contribution totale d'environ 12% de B_{or} . Après avoir soustrait le total de ces corrections (incluant $B_{\mu\mu}$) du B_ϵ mesuré, on compare ces trois valeurs à celles calculées par intégration numérique, ce qui nous amène à déduire que la valeur du moment quadrupolaire permanent est de l'ordre de 3.4×10^{-26} ues-cm². Au tableau VI, on a donné une liste assez complète des valeurs de moment quadrupolaire obtenus par différents auteurs.

On se doit de souligner la très grande valeur de ce moment quadrupolaire obtenue par A.I. Baise (16). On pourrait expliquer cette valeur en considérant que Baise n'a pas tenu compte de tous les termes de correction calculés ici. Récemment, Copeland et Cole (17) ont calculé l'effet de l'in

-teraction quadrupolaire sur la valeur de moment quadrupolaire de Baise et ont obtenu une valeur de 4.0-4,6 à la place de la valeur 8 calculée sans correction. Ce dernier calcul se rapproche sensiblement de notre valeur de 3.4.

Si on considère la valeur obtenue par calcul de liaison dipolaire, on admet, généralement, que ces valeurs sont relativement imprécises et ne peuvent donner que l'ordre de grandeur.

La valeur de Hill et Smith (18) obtenue par micro-ondes de 1.63 est beaucoup trop petite comparée à notre valeur de 3.4. Birnbaum (19) en vient à la conclusion que les valeurs de moment quadrupolaire obtenus par cette méthode sont habituellement plus petites que celles d'autres méthodes indirectes et que cela serait dû à l'inexactitude de la théorie de Anderson-Tsao et Cernutte. On peut donc raisonnablement conclure que la valeur du moment quadrupolaire permanent du N_2O est de l'ordre de $3 \text{ à } 3.5 \times 10^{-26}$ ues-cm².

Tableau III- Différentes corrections sur le deuxième coefficient viriel diélectrique

Temp. (°C)	$B_{\mu\mu}$	$\Delta B_{or}(\alpha\alpha)$	$\Delta B_{or}(\alpha\theta)$	$\Delta B_{or}(\text{anis})$	$\Delta B_{or}(\kappa)$
6.5	3.32	1.54	0.89	0.28	2.22
30.1	2.90	1.38	0.73	0.22	1.97
75.1	2.37	1.17	0.56	0.14	1.60

Tableau IV- Valeurs calculées de $B_{or}(R)$

θ (ues-cm ² x 10 ²⁶)	$B_{or}(R)$ (cm ⁶ /mole ²)		
	T = 6.5°C	T = 30.1°C	T = 75.1°C
2.0	8.826	7.835	6.383
2.5	13.791	12.242	9.973
3.0	19.858	17.629	14.361
3.5	27.029	23.994	19.547
4.0	35.304	31.340	25.530
4.5	44.681	39.664	32.312

Tableau V- Valeurs calculées de $B_{or}(\theta)$

θ (ues-cm ² $\times 10^{26}$)	$B_{or}(\theta)$ (cm ⁶ /mole ²)		
	T = 6.5°C	T = 30.1°C	T = 75.1°C
2.0	9.438	8.362	6.875
2.5	15.254	13.472	11.024
3.0	23.095	20.296	16.489
3.5	33.764	29.455	23.675
4.0	48.673	42.020	33.269
4.5	70.331	59.857	46.426

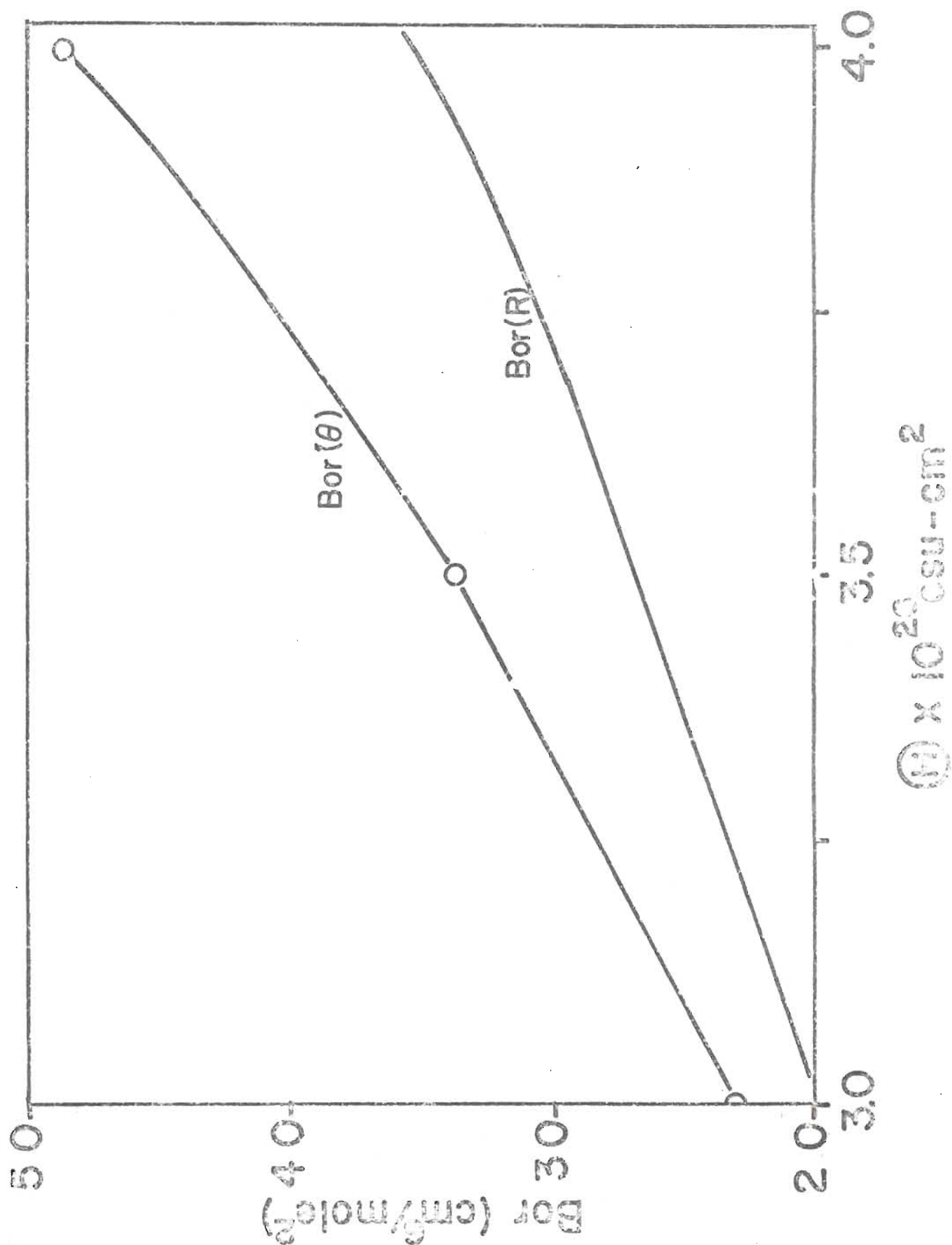


Figure IX- Valeurs calculées pour le deuxième coefficient du viriel.

Tableau VI- Valeurs de moment quadrupolaire de différents auteurs

Moment quadrupolaire $\times 10^{26}$ ues-cm ²	Méthode	Auteurs	Référence
2.07	Liaison dipolaire	P.T. Eubank	20
8	Infrarouge lointain	A.I. Baise	16
4.25	Relaxation du spin nucléaire	M. Bloom et ses collaborateurs	21
2.78	2 ^{ième} coefficient viriel de pression	T.H. Spurling E.A. Mason	14
3.0	Biréfringence induite	A.D. Buckingham	22
1.63	Micro-ondes	R.M. Hill W.V. Smith	18
3.5	Biréfringence induite	A.D. Buckingham & collaborateurs	23
3.4	2 ^{ième} coefficient viriel diélectrique	S. Kirouac T.K. Bose	24

LISTE DES OUVRAGES CITES

- (1) O.F. Mossotti, Mem. Mathem. Fisica Madena II, 24, 49, (1850).
- (2) R. Clausius, Die mechanische Warmentheorie II, Braunschweig, 62, (1879).
- (3) R.H. Cole, Progress in dielectrics, 3, 47-100, (1961).
- (4) A.D. Buckingham, J. Chem. Phys., 25, 429, (1956).
- (5) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, N.Y. (1954)
- (6) T.K. Bose, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 52, 140, (1970).
- (7) A.D. Buckingham, J.A. Pople, Trans. Faraday soc., 51, 1173, (1955).
- (8) A.D. Buckingham, J.A. Pople, Trans. Faraday soc., 51, 1029, (1955).
- (9) L. Jansen, Phys. Rev., 112, 434, (1958).
- (10) D.R. Johnston, G.J. Oudemans, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 33, 1310, (1960).
- (11) E.S. Burnett, Journal of Applied Mechanics, A3, 136, (1936).
- (12) R.H. Cole, Communication personnelle à T.K. Bose.
- (13) R.G. Shulman, B.P. Dailey, C.H. Townes, Phys. Rev., 78, 145, (1950).
- (14) T.H. Spurling, E A. Mason, J. Chem. Phys., 46, 322, (1967).
- (15) N.J. Bridge, A.D. Buckingham, Proc. Roy. Soc., A295, 334, (1966).
- (16) A.I. Baise, Chemical Physics Letters, 9, 627, (1971).
- (17) T.G. Copeland, R.H. Cole, Chem. Phys. Letters, 21, 289, (1973).
- (18) R.M. Hill, W.V. Smith, Phys. Rev., 82, 451, (1951).
- (19) G. Birnbaum, Intermolecular Forces, Interscience, N.Y., 359, (1967).
- (20) P.T. Eubank, Aiche Journal, 18, 455, (1972).
- (21) M. Bloom, I. Oppenheim, M. Lipsicas, C.G. Wade, C.F. Yarnell, J. Chem.

Phys., 43, 1036, (1956).

- (22) A.D. Buckingham, Chem. in Britain, 1, 54, (1965).
- (23) A.D. Buckingham, R.L. Disch, D.A. Dunmur, J. Am. Soc., 90, 3107, (1968).
- (24) S. Kirouac, T.K. Bose, J. Chem. Phys., 59, 3043, (1973).